JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

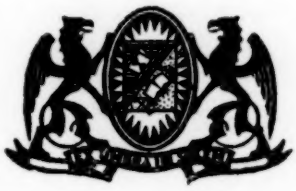
VON

J. BREDT, TH. CURTIUS, A. DARAPSKY, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 115



1 9 2 7

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Aufsätze,
die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b, senden.

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Chem. Lib
Harv.

Inhalt

zu Band 115

(Neue Folge)

Erstes bis drittes Heft

(Dezember 1926)

Seite

Leo F. Iljin: Über die Einwirkung von Arsensäure auf Gallussäure. Zweite Mitteilung 1

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

G. Jantsch: Über Additions- und Substitutionsreaktionen beim Zirkonchlorid. Nach Versuchen von H. Bamberger, H. Lennartz, H. Roleff und W. Kunze . 7

Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

W. Madelung und Friedr. Völker: Über basische Farbsalze der Diphenylmethanreihe, deren zentrales Kohlenstoffatom mit Wasserstoff oder aliphatischen Resten verbunden ist. Beiträge zur Kenntnis der farbigen Salze der Di- und Triphenylmethanreihe. III . . . 24

Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

J. Bredt und P. Pinten: Über die Chromsäureoxydation des Bornylchlorids zu p-Oxo-bornylchlorid 45

Mitteilung aus dem Staatl. Institut für Naphthaforschung Moskau.

S. Nametkin und Lydia Abakumovsky: Über die „Sauerstoffzahlenmethode“ und ihrer Verwendung für die Untersuchung der Naphthaprodukte 56

M. F. M.

Seite

Georg Weissenberger und Richard Henke: Zur Kenntnis binärer Flüssigkeitsgemische. XXIV. Einige neue Konstanten 75

Georg Weissenberger: Zur Kenntnis binärer Flüssigkeitsgemische. XXV. Betrachtungen über das Restfeld . . 78

Viertes bis sechstes Heft

(Januar 1927)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

K. v. Auwers, H. Baum und H. Lorenz: Weiteres über die Bildung von Cumaranonen und Chromanonen aus Phenolen 81

Experimenteller Teil. Bearbeitet von H. Baum . 89

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

M. Busch und Fritz Gebelein: Über Cyclohexylaniline 107

Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Leipzig.

A. Hantzsch und W. Kröber: Über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Isatinsalze 126

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese eines neuen Gallacetophenons 137

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Gießen.

K. Brand und K. W. Kranz: Beitrag zur Refraktometrie einiger Methoxy- und Methylmercaptoverbindungen. XI. Mitteilung: Über Thiophenole 143

Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Leipzig.

Hans Stobbe und Fritz Wildensee: Die Tautomerie des Dicarboxylglutaconsäureäthylesters 163

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg i/Pr.

R. Berg: Die metallkomplexbildende Eigenschaft des o-Oxychinolins und ihre analytische Verwendung . 178

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

M. Busch und Georg Haase: Über die Einwirkung von Bromcyclohexan auf Arylhydrazine 186

Siebentes bis neuntes Heft

(März 1927)

Seite

Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie anorgan. Stoffe der Deutschen Techn. Hochschule Prag.

Hugo Ditz und Rudolf May: Über die Autoxydation des Lignins 201

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

M. Busch und Karl Linsenmeier: Über Cyclohexylhydrazin 216

Mitteilung aus dem Organ.-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

Maria Bredt-Savelsberg und Carl Rumscheidt: Über Campher-enol-äthyläther. 2. Mitteilung über die Enolisierung des Camphers 235

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig.

Hans Lindemann und Hans Krause: Über Amino-7-derivate des Benzotriazols und Benzimidazols . . 256

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese eines neuen Resacetophenons 274

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag.

Hanns John: Chinolinderivate. III. Zur Kenntnis der 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure 279

Zehntes bis zwölftes Heft

(April 1927)

Mitteilung aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

H. Finger und W. Schott: Synthetische, dem Curcumin ähnliche Verbindungen 281

W. Winkelmann: Über einige Derivate des 2,4,6-Trichlorpyrimidins 292

Mitteilungen aus dem Organischen Laboratorium des Instituts für Volksbildung in Charkow. Wissenschaftliche Abteilung für organische Chemie.

K. Krassusky: Über die Rolle des Wassers bei der Reaktion zwischen α-Oxyden und Ammoniak oder Aminen 315

Seite

K. Krassusky u. A. Stepanoff: Synthese von Diäthylamino-trimethylcarbinol 321

K. Krassusky und K. Kossenko: Wechselwirkung zwischen Trimethyl-äthylen und Isobutylenoxyd mit Piperidin 325

K. Krassusky und T. Kussner: Wechselwirkung zwischen Isosafroloxyd und Piperidin 331

Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Gießen.

K. Brand und G. Wendel: Über 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan und seine Abkömmlinge. 8. Mitteilung: Über die Reduktion organischer Halogenverbindungen 335

K. Brand und Otto Horn: Über die katalytische Reduktion von as-Diaryltrichloräthanen. 9. Mitteilung: Über die Reduktion organischer Halogenverbindungen 351

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

Ludwig Anschütz und Walter Broeker: Über Brenzcatechyl-phosphoroxychlorid und o-Phenylen-phosphat 379

Seite
321
325
331
335
351
379

Über die Einwirkung von Arsensäure auf Gallussäure

Von

Leo F. Iljin

Zweite Mitteilung

(Eingegangen am 31. August 1926)

Meine erste Mitteilung über die Einwirkung von Arsensäure auf Gallussäure ist im Jahre 1910 veröffentlicht worden.[1]) Die Resultate weiterer Arbeiten sind in Kürze in den Sitzungsberichten der russischen chemischen Gesellschaft niedergelegt.[2]) Krieg und verschiedene ungünstige Umstände der vergangenen Zeit verzögerten bisher den Abdruck weiterer Mitteilungen über diesen Gegenstand in diesem Journal.

In meiner ersten Mitteilung hatte ich nachgewiesen, daß sich bei der Einwirkung von Arsensäure auf Gallussäure in Gegenwart von Äthylalkohol neben Trigalloylarsensäureäthylester Äthylgallussäureester bildet. Im folgenden berichte ich über die Resultate der Einwirkung von Arsensäure auf Gallussäure bei Gegenwart von Methylalkohol. Der Zweck dieser Untersuchung war die Darstellung des Trigalloylarsensäuremethylesters und die Erforschung seiner Struktur. Aus den Angaben in der Literatur konnte man schließen, daß der Eintritt der Arsensäure in das Molekül der Gallussäure in Metastellung zum Carboxyl erfolgen würde. Wie aus dem unten beschriebenen Versuche erhellt, hat sich diese Voraussetzung bestätigt.

Experimenteller Teil

Behufs Gewinnung des Trigalloylarsensäuremethylesters wurden 100 g umkrystallisierte Gallussäure, 750 cm Methyl-

[1]) Dies. Journ. [2] 82, 451 (1910).

[2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 48, 194 (1916).

alkohol, spez. Gew. 0,796, und 10 g Arsensäure etwa 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Der nach dem Abdestillieren des Methylalkohols zurückbleibende Sirup wurde auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Entfernung des Methylalkohols erwärmt, wobei 110 g einer weißen krystallinischen Masse resultierte. Sie wurde in 1 Liter Wasser gelöst, zur Lösung 235 ccm Aceton hinzugefügt und zu dieser Mischung allmählich, unter starkem Umschütteln, 185 g feingepulvertes Chlornatrium gegeben. Beim Stehen bildeten sich nach einiger Zeit zwei Schichten. Die spezifisch schwerere war braungefärbt; sie wurde abgetrennt und hinterließ nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade 66 g einer Substanz, welche bedeutende Mengen Arsen enthielt. Der spezifisch leichtere Anteil, war gelblich gefärbt, schied nach einiger Zeit bedeutende Mengen verfilzter fadenförmiger Krystalle ab, die nach dem Abpressen zwischen Filtrierpapier lufttrocken 40,7 g wogen.

Das arsenhaltige Produkt enthielt noch als Beimengung eine in Wasser schwerer lösliche Verbindung, von der es auf folgende Weise vollständig befreit wurde. Zu 10 g des Produktes, welche unter Erwärmen in 36 ccm Methylalkohol gelöst worden waren, wurden nach dem Erkalten 250 ccm wasserfreien Äthers gegeben. Die opalisierende Flüssigkeit schied einen flockigen Niederschlag ab, der durch Filtration getrennt wurde. Zum ätherhaltigen Filtrat wurden nochmals 700 ccm Äther gegeben. Die hierbei ausgeschiedenen Flocken wurden nach dem Abtrennen nacheinander mit Äther und Petroläther (Schmp. bei 43°) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 7,5 g. Das aus einigen Darstellungen auf die beschriebene Art gewonnene und gereinigte Produkt wurde nach einer dreimaligen Fällung aus methylalkoholischer Lösung durch Äther unterworfen, wobei ein völlig weißes, voluminöses, in Wasser und Alkohol lösliches Pulver resultierte. Aus der wäßrigen Lösung des Präparates wurde durch Eisenchlorid ein flockiger, blaugefärbter Niederschlag abgeschieden. Eiweiß- und Leimlösungen gaben keine Fällung.

0,2105 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3439 g CO_2 und 0,0537 g H_2O.

0,4332 g gaben 0,1005 g $Mg_2As_2O_7$.

1,05 g, in 16,24 g Aceton gelöst, erhöhten den Siedepunkt um 0,18°.

Berechnet für $(C_8H_7O_5)_3AsO$:		Gefunden:
C	45,00	44,55%
H	3,28	2,83 „
As	11,72	11,22 „
M.-G.	640	647

Die bei der Fällung des Produktes restierende, Methylalkohol und Äther enthaltende Flüssigkeit schied nach mehrtägigem Stehen beträchtliche Mengen von gut ausgebildeten Drusen aus, welche aus kleinen, stark lichtbrechenden, prismatischen Krystallen bestanden.

An der Luft und darauf bei 100° getrocknet, erwiesen sie sich bei der Analyse gleichfalls als Trigalloylarsensäuremethyläther.

0,1775 g gaben 0,2952 g CO_2 und 0,0508 g H_2O.

Berechnet für $(C_8H_7O_5)_3AsO$:		Gefunden:
C	45,00	45,35%
H	3,28	3,18 „

Aus der erwähnten amorphen Substanz läßt sich die krystallisierte Modifikation leicht auf folgende Weise erhalten. 1 g der Verbindung wurden in 18 ccm wasserfreien Methylalkohols gelöst, zur Lösung 475 ccm Äther gegeben und die Flüssigkeit, nach dem Entfernen der ausgeschiedenen Flocken durch Filtrieren, einige Zeit der Ruhe überlassen. Sollten sich aufs neue Flocken bilden, so wurde von diesen ebenfalls abfiltriert. Nach ein- bis zweitägigem Stehen schieden sich aus der Flüssigkeit gut ausgebildete Krystalle in Form von Prismen aus. Ausbeute etwa 0,4 g.

Die Zersetzung des Methyläthers der Trigalloylarsensäure durch Schwefelwasserstoff verlief folgendermaßen: 2 g der Substanz wurden in 100 ccm Wasser gelöst, mit 10 Tropfen Schwefelsäure (1 : 1) angesäuert und nach schwachem Erwärmen durch Schwefelwasserstoffgas bis zur vollständigen Fällung des Arsens gesättigt. Die vom Schwefelarsen durch Filtration und von Schwefelwasserstoff durch Kohlensäuregas befreite Flüssigkeit wurde mit einem gleichen Volumen Äther geschüttelt. Letzterer hinterließ 1,3 g einer krystallinischen Substanz, die nach viermaligem Umkrystallisieren aus Wasser in Form dünner prismatischer, seidenglänzender Krystalle vom Schmp. 195 bis 196° erhalten wurde. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

0,2154 g gaben 0,4155 g CO_2 und 0,0867 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_8O_5$:		Gefunden:
C	52,17	52,60%
H	4,34	4,47 „

Die auf S. 2 erwähnten, aus der spezifisch leichteren Lösung erhaltenen Krystalle bestanden, wie zu erwarten, ebenfalls aus Gallussäuremethyläther. Nach 7—8maligem Umkrystallisieren aus Wasser und Trocknen bei 100° schmolzen sie bei 191—196° und gaben bei der Analyse folgendes Resultat:

0,1775 g gaben 0,3421 g CO_2 und 0,0709 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_8O_5$:		Gefunden:
C	52,17	52,56%
H	4,34	4,44 „

Die Methylierung des Trigalloylarsensäuremethylesters durch Dimethylsulfat wurde wie folgt ausgeführt:

Zu 7 g des amorphen trockenen Produktes, welche in 70 ccm Wasser gelöst waren, wurden 5,5 ccm Kalilauge (1 : 1) und 13 g Dimethylsulfat gegeben. Nach einstündigem Schütteln gestand die Flüssigkeit zu einer dicken Masse, zu der tropfenweise Essigäther so lange hinzugefügt wurde, bis die ausgeschiedene zähflüssige Masse sich von den Wänden des Gefäßes loslöste. Die farblose wäßrige Lösung wurde abgegossen und die an den Wänden anhaftende hellbraun gefärbte Masse in 15 ccm Essigäther gelöst. Diese Lösung wurde in 70 ccm wasserfreien Äther gegossen; nach eintägigem Stehen wurde die Ätherlösung abgegossen und der Niederschlag nach zweimaligem Dekantieren mit je 100 ccm Äther auf einem Filter gesammelt und mit Äther gewaschen. Nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur hinterblieben 7 g einer fast weißen, in Wasser wenig löslichen Substanz. Zur weiteren Reinigung wurde sie in Essigäther gelöst und mit einer einprozentigen Kalihydratlösung einigemal geschüttelt, bis letztere keine färbenden Bestandteile aufnahm. Alsdann wurde die Essigätherschicht mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Analyse des so gereinigten, bei 100° getrockneten Produktes ergab folgende Werte:

0,1402 g gaben 0,2525 g CO_2 und 0,0528 g H_2O.
0,1995 g „ 0,0433 g $Mg_2As_2O_7$.

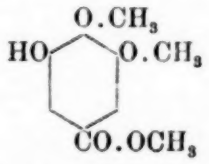
Berechnet für $(C_7H_2O_5(CH_3)_3)_3AsO$:		Gefunden:
C	49,72	49,10 %
H	4,55	4,18 „
As	10,35	10,50 „

Nach Zersetzen dieser Verbindung durch Schwefelwasserstoff unter den oben beschriebenen Bedingungen wurden aus 1,8 g, nach Entfernung des Äthers, 1,3 g eines sirupförmigen Rückstandes erhalten, welcher beim Stehen im Exsiccator zu einer gelbgefärbten krystallinischen Masse erstarrte. Zur weiteren Reinigung wurden die Krystalle in Ätherlösung mit einer Natriumbicarbonatlösung behandelt, wobei der erste Auszug mäßig gefärbt war, während die folgenden keine färbenden Bestandteile mehr aufnahmen. Aus der Ätherlösung wurden 0,9 g Rückstand erhalten, welcher, einigemal aus Wasser umkrystallisiert, in Form schneeweißer Krystalle gewonnen wurde. Sie waren krystallwasserfrei und schmolzen bei 83—84°. Die wäßrige Lösung wurde durch Eisenchlorid blaugefärbt. Im Vakuum getrocknet ergab die Substanz folgende Werte:

0,1742 g gaben 0,3602 g CO_2 und 0,0841 g H_2O.

Berechnet für $(CH_3)_3C_7H_3O_5$:		Gefunden:
C	56,60	56,39 %
H	5,66	5,36 „

Ein Methylester der Dimethylgallussäure von der Zusammensetzung:



wurde von Herzig und Pollak[1]) synthetisch erhalten; er schmilzt bei 84°, ist ebenfalls krystallwasserfrei und gibt mit Eisenchlorid Blaufärbung.

Die freie Trigalloylarsensäure wurde von mir auf folgende Weise erhalten. 10 g Trigalloylarsensäureester wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und die Lösung zum Kochen erhitzt; nach dem Verdrängen der Luft durch Wasserstoff wurden 100 ccm einer 5proz. wäßrigen Kalilauge hinzugegeben und die Mischung in einer Wasserstoffatmosphäre eine halbe Stunde

[1]) Monatsh. 23, 704 (1902).

lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Entfernen des Alkohols wurde die wäßrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und mit Essigäther extrahiert; dieser hinterließ die Trigalloylarsensäure in einer Ausbeute von 8,5 g.

Zur weiteren Reinigung wurden 6 g dieser Säure in 90 ccm 95grädigen Alkohols gelöst, zur Lösung 400 ccm wasserfreien Essigäthers gegeben und zur filtrierten Mischung 600 ccm Benzol zugefügt. Nach einstündigem Stehen schied sich ein flockiger Niederschlag aus, der durch Filtration entfernt wurde, das Filtrat lieferte bei weiterem eintägigem Stehen bedeutende Menge sehr kleiner, dünner prismatischer Krystalle, teils vereinzelt, teils zu Drusen vereinigt. Es wurden 1,5 g lufttrockener Krystalle erhalten. Sie lösten sich in Wasser, leicht in Alkohol und Aceton. Die wäßrige Lösung der Säure fällte Eiweiß- und Leimlösung und verdrängte Kohlensäure aus ihren Salzen. Durch Eisenchloridlösung wurde ein grobflockiger, brauner Niederschlag erhalten.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab folgende Werte:

0,1872 g gaben 0,2870 g CO_2 und 0,0406 g H_2O.
0,5582 g „ 0,1417 g $Mg_2As_2O_7$.
0,7 g in 18,16 g Aceton gelöst erhöhten den Siedepunkt um 0,10°.

Berechnet für $(C_7H_5O_5)_3AsO$:		Gefunden:
C	42,14	41,81 %
H	2,50	2,41 „
As	12,6	12,30 „
M.-G.	598	694

Die quantitative Bestimmung von Carboxylgruppen wurde nach der Methode von Fuchs[1]) ausgeführt und ergab mit der Theorie übereinstimmende Werte; es wurden erhalten aus 0,3296 g über Phosphorsäureanhydrid im Vakuum getrockneter Säure 40,9 ccm Gas bei 16° und 760,3 mm.

Berechnet für $(C_7H_5O_5)_3AsO$:		Gefunden:
H	0,50	0,52 %

[1]) Monatsh. 11, 363 (1890).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Über Additions- und Substitutionsreaktionen beim Zirkonchlorid

Von

G. Jantsch

Nach Versuchen von **H. Bamberger, H. Lennartz, H. Roleff** und **W. Kunze**

(Eingegangen am 20. September 1926)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit W. Urbach[1]) über Additions- und Substitutionsreaktionen beim Thoriumchlorid berichtet. Am Beispiel der Einwirkung von Salicylsäuremethylester auf Thoriumchlorid konnten wir zeigen, daß der Reaktionsverlauf stufenweise erfolgt, indem bei gewöhnlicher Temperatur eine Additionsverbindung entsteht, die dann beim Erwärmen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in Substitutionsverbindungen übergeht. Der Grad der Substitution ist abhängig von der Temperatur. Wir erhielten nachstehend verzeichnete Verbindungen:

Beim Schütteln mit Äther bei gewöhnlicher Temperatur. .	$ThCl_4 . C_6H_4\begin{matrix}OH\\COOCH_3\end{matrix}$
in siedendem Chloroform . .	$Th\begin{matrix}Cl_3\\O\end{matrix} . C_6H_4 . COOCH_3$
in siedendem Benzol	$Th\begin{matrix}Cl_2\\(O . C_6H_4 . COOCH_3)_2\end{matrix}$
in siedendem Xylol	$Th\begin{matrix}Cl\\(O . C_6H_4 . COOCH_3)_3\end{matrix}$

Während es schon bei relativ niederen Temperaturen leicht gelingt, im Thoriumchlorid alle vier Chloratome durch

[1]) Helv. chim. Acta 2, 490 (1919).

den Rest der Essigsäure oder Benzoesäure auszutauschen, bleibt bei der Einwirkung von Salicylsäureester die Reaktion bei Erreichung des Trisubstitutionsproduktes stehen. Auch bei Anwendung höher siedender Lösungsmittel als Xylol wird kein Austausch des letzten Chloratoms erreicht.

Wir haben jetzt unsere Untersuchungen auch auf das Zirkonchlorid ausgedehnt und konnten dabei zunächst die Angaben von A. Rosenheim und J. Hertzmann[1]), die sich bereits vor längerer Zeit mit der Einwirkung von Ketonen und Estern auf dieses Chlorid beschäftigt haben, bestätigen. Wegen der bedeutend erhöhten Reaktionsfähigkeit gegenüber Stoffen, die Hydroxylgruppen enthalten, ist das Arbeiten mit Zirkonchlorid schwieriger als jenes mit Thoriumchlorid. Insbesondere muß während des Reaktionsverlaufes und der Isolierung der Reaktionsprodukte der Zutritt selbst der geringsten Spuren von Feuchtigkeit peinlichst vermieden werden, da sonst unter Hydrolysenerscheinungen Zersetzungen der gebildeten Verbindungen eintreten.

Wie bereits Rosenheim und Hertzmann beobachtet haben, entstehen bei der Einwirkung von Ketonen bzw. von Carbonsäureestern Additionsverbindungen. Wir haben die nachstehenden darstellen können:

$$ZrCl_4 . 2\,CH_3 . CO . C_6H_5$$
$$ZrCl_4 . 2\,C_6H_5 . CO . C_6H_5$$
$$ZrCl_4 . 2\,C_6H_5 . CO . OC_2H_5$$

Bei der Einwirkung von Benzoesäure erhielten wir neben dem schon von den genannten Autoren beschriebenen Chlorobenzoat, $Zr(OOC . C_6H_5)_2 . Cl_2$, auch das normale Benzoat, $Zr(OOC . C_6H_5)_4$, also Ersatz sämtlicher Chloratome durch den Benzoesäurerest. Diese Reaktion zeigt bereits, daß auch hier die Einwirkung stufenweise erfolgt, da in siedendem Äther das Chlorobenzoat, in siedendem Benzol dagegen das normale Benzoat entsteht.

Als wir Hydroxylgruppen enthaltende Stoffe, wie Phenol, Oxyketone oder Oxycarbonsäureester, auf Zirkonchlorid zur Einwirkung brachten, entstanden bei tiefen Temperaturen zu-

[1]) Ber. **40**, 810 (1907).

nächst ebenfalls Additionsverbindungen. Allerdings waren diese oft so labiler Natur, die Abspaltung von Chlorwasserstoff erfolgte aus ihnen so rasch, daß wir in einigen Fällen, selbst bei intensiver Tiefkühlung, auf die Isolierung verzichten mußten und ihre Anwesenheit nur durch den Eintritt von Löslichkeitsveränderung feststellen konnten. Manchmal mußten wir uns auch damit begnügen, nur das Atomverhältnis Zirkon zu Chlor in der Reaktionsmasse feststellen zu können. Immerhin ist es doch in vielen Fällen gelungen, die Additionsverbindungen zu isolieren und zu analysieren. Allgemein konnten wir beobachten, daß die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus den Additionsverbindungen unter Ersatz der Chloratome in Zirkonchlorid durch die organischen Reste bei tieferen Temperaturen erfolgt, als bei den gleichen Reaktionen mit Thoriumchlorid.

Der Substitutionsgrad ist auch hier abhängig von der Temperatur. Es ist uns nicht gelungen, Monosubstitutionsprodukte, die wir beim Thoriumchlorid noch isolieren konnten, beim Zirkonchlorid zu fassen. Nur Di- und Trisubstitutionsprodukte konnten wir erhalten. Weiter als bis zum Trisubstitutionsprodukt ging mit Ausnahme der Einwirkung von Phenol, wo wir das normale Phenolat $Zr(OC_6H_5)_4$ erhielten, der Ersatz der Chloratome beim Zirkonchlorid nicht.

So beobachteten wir bei der Einwirkung von 1,3-Diketonen, wie Acetylaceton, Benzoylaceton bzw. Dibenzoylaceton auf Zirkonchlorid bei $-15°$, die Bildung der entsprechenden Additionsverbindungen. Diese waren jedoch außerordentlich unbeständig und gingen bei Temperaturerhöhung sofort in die Substitutionsprodukte über. Von ihnen konnten wir die Di- und Trisubstitutionsprodukte

$$Zr\left(\begin{matrix}R\\|\\OC{=}CH.CO.R\\|\\Cl_2\end{matrix}\right)_2 \quad \text{und} \quad Zr\left(\begin{matrix}R\\|\\OC{=}CH.CO.R\\|\\Cl\end{matrix}\right)_3$$

isolieren und die Angaben von G. T. Morgan und A. R. Bowen[1]) bzw. von W. Dilthey[2]) bestätigen.

---

[1]) Journ Chem. Soc. London **125**, 1252 (1924).
[2]) Dies. Journ. [2] **111**, 148 (1925).

Trotzdem das normale Zirkonacetylacetonat bekannt ist und aus wäßriger Lösung, wie W. Biltz und J. A. Clinch[1]) gezeigt haben, leicht erhalten werden kann, ist es uns trotz vielfacher Bemühungen auch bei Anwendung von Temperaturen bis zu 200°, wo bereits Zersetzungen des Diketons eintraten, nicht gelungen, mehr als drei Chloratome im wasserfreien Chlorid auszutauschen.

Wir haben dann, wie im experimentellen Teile näher ausgeführt ist, Oxyketone wie Päonol, Oxyaldehyde wie Salicylaldehyd und Oxycarbonsäureester wie Milchsäure-, Mandelsäure- bzw. Salicylsäureester auf Zirkonchlorid einwirken lassen und haben wieder zunächst bei tiefen Temperaturen die Additionsverbindungen isolieren können, die dann bei Temperaturerhöhung in die Di- bzw. Trisubstitutionsprodukte übergingen. Folgende Beispiele seien angeführt:

$ZrCl_4 . CH_3 . CHOH . COOC_2H_5$ und $ZrCl_2(O . \overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H . COOC_2H_5)_2$

$ZrCl_4 . 2\,C_6H_4\langle^{OH\ (2)}_{CHO\ (1)}$ und $Zr\overset{Cl_2}{(OC_6H_4CHO)_2}$

$ZrCl_4 . C_6H_4\langle^{OH\ (2)}_{COOCH_3\ (1)}$ und $Zr\overset{Cl_2}{(OC_6H_4 . COOCH_3)_2}$

und $Zr\overset{Cl}{(OC_6H_4 . COOCH_3)_3}$

$ZrCl_4 . C_6H_3\langle^{OCH_3\ (4)}_{OH\ (2)}_{CO . CH_3\ (1)}$ und $Zr\left(\overset{Cl_2}{OC_6H_3}\overset{OCH_3}{COCH_3}\right)_2$

und $Zr\left(\overset{Cl}{O}C_6H_3\overset{OCH_3}{COCH_3}\right)_3$

Der Grad der Substitution war auch hier wieder abhängig von der Temperatur; in siedendem Äther entstanden die Di-, in siedendem Benzol die Trisubstitutionsprodukte. Es sei hier, um Mißverständnisse zu vermeiden, betont, daß wir stets mit einem Überschuß des Oxyketons bzw. des Esters arbeiteten und das Erhitzen in den betreffenden Lösungsmitteln so lange fortsetzten, bis auch bei längerer Einwirkungsdauer keine Abspaltung von Chlorwasserstoff mehr erfolgte.

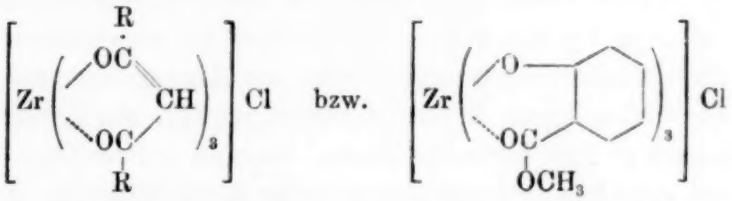
Der Reaktionsverlauf ist somit stets ein stufenweiser, indem

---

[1]) Z. f. anorg. Chem. **40**, 218 (1904).

sich zunächst die Additionsverbindungen bilden, und aus diesen dann die Substitutionsprodukte entstehen.

Während bei der Einwirkung von einfachen Säuren oder von Phenolen alle vier Chloratome im Thorium- wie im Zirkonchlorid allmählich ausgetauscht werden können, lassen sich bei der Einwirkung von Oxyketonen bzw. Oxycarbonsäureestern maximal nur drei Chloratome ersetzen. Da wir stets mit Verbindungen arbeiteten, bei welchen sich die Hydroxylgruppe in 1,2- oder 1,3-Stellung zur Carbonyl- bzw. Carboxylgruppe befand, könnte man versuchen, sich dieses merkwürdige Verhalten durch die Annahme zu erklären, daß bei diesen Reaktionen Verbindungen vom Charakter innerer Metallkomplexsalze entstehen. Gemäß der Formulierung:



würde in den Trisubstitutionsprodukten des Zirkon- bzw. Thoriumchlorids durch den Eintritt der drei zweizähligen Gruppen die Koordinationszahl 6 für diese Metallatome erreicht, und damit der Raum um dieselben ausgefüllt sein. Das letzte Chloratom sollte dann ionogenen Charakter erlangt haben, wodurch sich das Nichtreagieren mit einem weiteren Molekül Oxyketon bzw. Oxycarbonsäureester erklären ließe. Da bekanntlich solche ionogen gebundenen Halogenatome in derartigen inneren Komplexsalzen zur Bildung von Doppelhalogeniden mit anderen wasserfreien Chloriden, wie Eisenchlorid, Platinchlorid bzw. Goldchlorid usw., befähigt sind, haben wir diesbezügliche Versuche angestellt. Trotzdem wir bei den betreffenden Thorium- bzw. Zirkonverbindungen zwar die Bildung solcher Doppelchloride beobachten konnten, ist es uns trotz vielfacher Bemühungen bisher nicht gelungen, sie in reiner Form zu isolieren.

Wir möchten deshalb die eben entwickelte Anschauung nur als Arbeitshypothese ausgesprochen haben und hoffen, darüber bald abschließend berichten zu können.

Experimenteller Teil

Das Zirkontetrachlorid stellten wir uns nach der bequemen Methode von F. Bourion[1]) durch Einwirkung von mit Schwefelchlorür beladenem Chlor auf Zirkondioxyd bei Rotglut her und reinigten das Chlorid durch Sublimation im Chlorstrome. Wir erhielten es in Form eines aus feinen Nädelchen bestehenden weißen Krystallmehls, welches eine ganz schwache Nuance nach Gelb aufwies und von dessen Reinheit wir uns vor der Verwendung jedesmal durch Analyse überzeugten. Wenn das Atomverhältnis von Zr : Cl in den einzelnen Produkten weniger als 1 : 3,98 betrug, so wurden diese verworfen.

Da Zirkontetrachlorid und die meisten der nachstehend beschriebenen Verbindungen außerordentlich empfindlich gegenüber Feuchtigkeit sind und schon die Menge des normal in der Luft vorhandenen Wasserdampfes genügt, um Zersetzungen hydrolytischer Art herbeizuführen, war es notwendig, daß sowohl bei der Darstellung wie bei der Aufbewahrung der Substanzen jeder Zutritt von Feuchtigkeit peinlichst vermieden wurde. Wir sublimierten daher das Chlorid in den für die einzelnen Versuche benötigten Mengen in mit eingeschliffenen Stopfen ausgestattete Wägeröhrchen, die eine direkte Überführung des Chlorids in die Reaktionsgefäße gestatteten. Diese letzteren bestanden aus kleinen Glaskölbchen von 50—150 ccm Inhalt, die mit eingeschliffenen Kühlern versehen waren. Das obere Ende dieser Kühler war durch lange Trockenröhrchen mit Chlorcalciumfüllung geschützt.

Das Absaugen und Waschen der Reaktionsprodukte geschah ebenfalls unter peinlichster Vermeidung des Zutritts von Feuchtigkeit. In der Regel wurden dann die Reaktionsprodukte auf vorher getrockneten Tonplatten im Vakuum über Phosphorpentoxyd und aktiver Kohle einige Zeit belassen, um die letzten Reste des Lösungsmittels zu entfernen. Allerdings mußten die Stoffe meist ganz kurze Zeit nach ihrer Darstellung bereits analysiert werden, da ihre Lebensdauer oft nur eine sehr geringe war. Gerade bei solchen Produkten hat

[1]) Compt. rend. **145**, 62 (1907).

uns die aktive Kohle zur raschen Entfernung der letzten Spuren der Lösungsmittel sehr gute Dienste geleistet.

1. Additionsprodukte von Acetophenon bzw. Benzophenon an Zirkonchlorid

Läßt man zu einer Aufschlämmung von 2 g fein zerriebenem Zirkonchlorid in wasserfreiem Äther eine ätherische Lösung von 5 Molekülen des betreffenden Ketons unter Rühren zutropfen, wobei die Temperatur -5^0 nicht übersteigen darf, so bildet sich das Additionsprodukt sehr leicht in Form kleiner, weißer Prismen, die gegenüber Feuchtigkeit sehr empfindlich sind, und bei Zimmertemperatur sich bereits zersetzen. Die Ausbeuten betragen etwa 50% der Theorie.

a) $ZrCl_4 . 2C_6H_5 . CO . CH_3$:

0,5299 g gaben 0,6177 g AgCl und 0,1360 g ZrO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
Zr	19,28	18,97 %
Cl	29,97	28,83 „

Zr : Cl = 1 : 3,91.

b) $ZrCl_4 . 2C_6H_5 . CO . C_6H_5$:

0,7835 g gaben 0,7484 g AgCl und 0,1619 g ZrO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
Zr	15,24	15,30 %
Cl	23,75	23,63 „

Zr : Cl = 1 : 3,97.

2. Einwirkung von Carbonsäuren bzw. Carbonsäureestern auf Zirkonchlorid

A. Rosenheim und J. Hertzmann[1]) fanden bereits, daß bei der Einwirkung von wasserfreier Essigsäure bzw. Benzoesäure und Benzoesäureäthylester auf Zirkonchlorid im siedenden Äther nachstehende Stoffe entstehen:

$Zr(OOC . CH_3)_4$; $Zr(OOC . C_6H_5)_2 . Cl_2$; $ZrCl_4 . 2C_6H_5 . COOC_2H_5$

Wir konnten diese Angaben bestätigen. Auch das Zirkonbenzoat konnten wir erreichen, als wir die Benzoesäure auf Zirkonchlorid in siedendem Benzol zur Einwirkung brachten.

[1]) Ber. 40, 810 (1907).

Wir erhielten das Salz in Form feiner weißer Nadeln, die in Benzol unlöslich waren.

0,4564 g gaben 0,0982 g ZrO_2.

Berechnet für $Zr(OOC.C_6H_5)_4$:		Gefunden:
Zr	15,85	15,92 %

Wir versuchten auch, ob neben dem Additionsprodukt von Benzoesäureäthylester an Zirkonchlorid bei längerem Kochen in Benzollösung unter Abspaltung von Chloräthyl ein Chlorobenzoat gebildet wird. Es konnte tatsächlich eine geringe Menge von abgespaltenem Chloräthyl beobachtet werden, aber aus der Lösung erhielten wir doch nur wieder das Additionsprodukt.

3. Zirkonchlorid und Phenol

a) Additionsprodukt

Fügt man zu einer auf -10^0 abgekühlten Aufschlämmung von Zirkonchlorid in Äther eine ebenso abgekühlte Phenollösung, so läßt sich die Bildung einer Additionsverbindung beobachten. Dieselbe ist aber so unbeständig, daß auf ihre Isolierung verzichtet werden mußte.

b) Substitutionsprodukte

Während es nicht gelang, ein Disubstitutionsprodukt zu fassen, als wir eine Aufschlämmung von Zirkonchlorid in Äther mit 4 Molekülen Phenol erhitzten, konnten wir das

Zirkon-triphenolat-chlorid, $Zr.(OC_6H_5)_3.Cl$,

isolieren, als wir den eben beschriebenen Vorgang in siedendem Petroläther (Sdp. 40°) vornahmen.

Allerdings erhielten wir auch hier kein vollkommen reines Produkt, denn die feinen weißen Nadeln, die sich bei längerem Erhitzen an Stelle des sich zuerst gebildeten Öles abschieden, enthielten immer noch etwas Phenol beigemischt. Doch ließ das aus den Analysenwerten berechnete Atomverhältnis zwischen Zirkon und Chlor auf das Vorhandensein eines Trisubstitutionsproduktes schließen.

0,3343 g gaben 0,1084 g AgCl und 0,0921 g ZrO_2.

Berechnet für $Zr.(OC_6H_5)_3.Cl$:		Gefunden:
Zr	22,28	20,39 %
Cl	8,75	8,02 „

Zr : Cl = 1 : 1,006.

Zirkontetraphenolat, $Zr.(OC_6H_5)_4$

Kocht man 4 g Zirkonchlorid mit 5 Molekülen = 8 g frisch destilliertem Phenol in Benzol bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung, so erhält man weiße Krystallnadeln, die vom anhaftenden Phenol durch Waschen mit Benzol befreit wurden und die sich als chlorfrei erwiesen. Ausbeute 4,6 g.

0,5244 g gaben 0,1392 g ZrO_2.
0,3762 g „ 0,8544 g CO_2 und 0,1500 g H_2O.

Berechnet für $Zr.(OC_6H_5)_4$:		Gefunden:
Zr	19,68	19,65 %
C	62,15	61,94 „
H	4,36	4,46 „

4. Zirkonchlorid und 1,3-Diketone

a) Additionsverbindungen von Acetylaceton mit Zirkonchlorid

Zu einer Aufschlämmung von fein zerriebenem Zirkonchlorid (1 Molekül) in auf -10^0 gekühltem Petroläther läßt man unter Rühren eine auf die gleiche Temperatur abgekühlte Lösung von Acetylaceton (6 Moleküle) in Petroläther zutropfen. Es bildet sich dabei sofort das aus weißen prismatischen Krystallen bestehende Additionsprodukt, welches jedoch sehr unbeständig ist und selbst bei der niederen Temperatur unter Abstoßung von Chlorwasserstoff in Substitutionsverbindungen übergeht.

Wir mußten deshalb auf die Isolierung verzichten und bestimmten sofort nach der Darstellung in aus der Reaktionsflüssigkeit herausgenommenen Proben die Menge Zirkon und Chlor, woraus sich dann das Atomverhältnis Zr : Cl berechnen ließ.

1. Probe, erhalten 1,2084 g AgCl, entspricht 0,2989 g Cl
und 0,2751 g ZrO_2, „ 0,2036 g Zr

Zr : Cl = 1 : 3,77

2. Probe, erhalten 1,9861 g AgCl, entspricht 0,4913 g Cl
und 0,4347 g ZrO_2, „ 0,3218 g Zr

$Zr : Cl = 1 : 3{,}92.$

b) Zirkon-diacetylaceton-chlorid,

$$Zr \cdot (OC{=}CH \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot Cl_2$$

Schüttelt man eine Aufschlämmung von Zirkonchlorid (2 g) in wasserfreiem Äther mit 5,1 g = 6 Mol. Acetylaceton bei gewöhnlicher Temperatur, so tritt unter Wärmeentwicklung und Abstoßung von Chlorwasserstoff bereits die Bildung des Disubstitutionsproduktes ein. Ein Monosubstitutionsprodukt konnten wir dagegen nicht erhalten.

Am besten läßt man jedoch die Einwirkung des Acetylacetons in siedendem Äther vor sich gehen. Es tritt dann unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung Lösung ein und man erhält, nachdem auch beim längeren Kochen keine Chlorwasserstoffentwicklung mehr nachweisbar ist, beim Abkühlen der Lösung das Disubstitutionsprodukt in Form glänzender, klarer, prismatischer Krystalle, die gegenüber Feuchtigkeit sehr empfindlich sind. Die Ausbeute beträgt 3,2 g.

0,2728 g gaben 0,0920 g ZrO_2 und 0,2144 g AgCl.

Berechnet für $Zr(C_5H_7O_2)_2 \cdot Cl_2$:		Gefunden:
Zr	25,18	24,96 %
Cl	19,57	19,45 „

c) Zirkon-triacetylaceton-chlorid,

$$Zr(OC{=}CH \cdot CO \cdot CH_3)_3 \cdot Cl$$

Wir erhielten das Trisubstitutionsprodukt ähnlich wie G. T. Morgan und A. R. Bowen[1]), als wir Acetylaceton auf Zirkonchlorid in siedendem Benzol einwirken ließen und bis zu dem Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung erhitzten. Aus der Lösung krystallisierten große, prismatische, weiße Krystalle, die in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und in Benzol löslich waren, dagegen sich nicht in Äther oder Ligroin lösten.

[1]) Journ. Chem. Soc. London **125**, 1252 (1924).

0,2220 g gaben 0,0652 g ZrO_2 und 0,0757 g AgCl.

Berechnet für $Zr(C_5H_7O_2)_3.Cl$:		Gefunden:
Zr	21,41	21,74 %
Cl	8,38	8,43 „

d) Zirkonchlorid mit Benzoylaceton bzw. Dibenzoylmethan

Bei der Einwirkung in siedendem Äther entstehen die Disubstitutionsprodukte, dagegen tritt in siedendem Benzol Trisubstitution ein. Die Angaben von G. T. Morgan und A. R. Bowen[1]) sowie diejenigen von W. Dilthey[2]) konnten bestätigt werden.

5. Zirkonchlorid und Milchsäureester

a) Additionsverbindung, $ZrCl_4.CH_3.CHOH.COO.C_2H_5$

Die Darstellung geschah analog derjenigen der bereits beschriebenen Additionsverbindungen in auf -10^0 abgekühltem Äther. Es wurden kleine, zu Warzen vereinigte weiße, sehr unbeständige Krystalle erhalten, die, wie die Analyse ergab, nicht vollständig von dem anhaftenden Äther befreit werden konnten.

0,1576 g gaben 0,0528 g ZrO_2 und 0,2465 g AgCl.

Berechnet für $ZrCl_4.C_5H_{10}O_3$:		Gefunden:
Zr	25,97	24,78 %
Cl	40,39	38,69 „

Zr : Cl = 1 : 4,01.

b) Zirkon-dimilchsäureester-chlorid,

$$Zr(O\overset{\overset{CH_3}{\cdot}}{C}H.COOC_2H_5)_2.Cl_2$$

Beim Kochen von 3 g Zirkonchlorid mit 6 g = 4 Mol. Milchsäureester in Äther bis zur vollständig beendeten Chlorwasserstoffabspaltung löst sich das Chlorid nahezu vollständig auf. Aus der abgeheberten klaren Flüssigkeit krystallisieren

[1]) Journ. Chem. Soc. London **125**, 1252 (1924).
[2]) Dies. Journ. [2] **111**, 147 (1925).

nach dem Abdunsten der Hauptmenge des Äthers über Phosphorpentoxyd feine, weiße Nadeln aus. Ausbeute 2,5 g.

0,2468 g gaben 0,0783 g ZrO_2 und 0,1792 g AgCl.

Berechnet für $Zr.(C_6H_9O_3)_2Cl_2$:		Gefunden:
Zr	23,02	23,49 %
Cl	17,87	18,00 „

Die Substanz enthielt bereits etwas hydrolysiertes Salz.

Läßt man die Einwirkung des Esters in siedendem Benzol vor sich gehen, so erhält man Produkte, deren Chlorgehalt zwischen denjenigen des Di- und des Trisubstitutionsproduktes liegen. Doch fallen dabei die Zirkonwerte zu hoch aus, was darauf schließen läßt, daß bereits bei 80° Abspaltung vom Chloräthyl aus dem Ester eintritt und sich teilweise Chlorolactate bilden.

6. Zirkonchlorid und Mandelsäureester

a) Additionsverbindung, $ZrCl_4.2C_6H_5.CHOH.COOCH_3$

In gleicher Weise, wie bei den bereits beschriebenen Additionsverbindungen, werden in Äther bei −10° weiße, gegen Feuchtigkeit sehr empfindliche Krystallschuppen erhalten. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt sofort Zersetzung ein.

0,6070 g gaben 0,1306 g ZrO_2 und 0,6149 g AgCl.

Berechnet für $ZrCl_4(C_9H_{10}O_3)_2$:		Gefunden:
Zr	16,19	15,90 %
Cl	25,18	25,06 „

$Zr : Cl = 1 : 4{,}05.$

b) Zirkon-dimandelsäureester-chlorid,
$Zr(OCH.C_6H_5.COOCH_3)_2Cl_2$

Sowohl beim Kochen im Äther als auch im Benzol wurde nur das Disubstitutionsprodukt erhalten. Dasselbe ist in Äther schwer, dagegen in Benzol leicht löslich und muß aus dieser Lösung mit Petroläther gefällt werden. Weiße, feine Krystalle. Beim Erhitzen derselben auf 70° tritt Zersetzung ein.

0,3938 g gaben 0,0966 g ZrO_2 und 0,2306 g AgCl.

Berechnet für $Zr(C_9H_9O_3)_2Cl_2$:		Gefunden:
Zr	14,50	14,49 %
Cl	18,61	18,13 „

Es gelang nicht, das dritte Chloratom im Zirkonchlorid durch den Rest des Mandelsäureesters zu ersetzen. Als Zirkonchlorid mit dem Ester in Xylol gekocht wurde, bildete sich zunächst auch nur das Disubstitutionsprodukt. Beim weiteren Erhitzen trat jedoch Zersetzung des Esters ein und die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab keine einheitlichen Resultate.

7. Zirkonchlorid mit Salicylaldehyd

a) Additionsverbindung, $ZrCl_4.2C_6H_4.OH.CHO$

Man erhält die Additionsverbindung als kanariengelbes Krystallmehl bei der Vereinigung des Zirkonchlorids in ätherischer Aufschlämmung mit Salicylaldehyd bei -15^0. Dieselbe ist in Äther ziemlich leicht löslich, weshalb nur geringe Mengen dieses Lösungsmittels angewendet werden dürfen. Sobald Zimmertemperatur erreicht ist, tritt Zersetzung ein.

0,5456 g gaben 0,1477 g ZrO_2 und 0,6821 g AgCl.

Berechnet für $ZrCl_4(C_7H_6O_2)_2$:		Gefunden:
Zr	19,13	20,04 %
Cl	29,72	30,93 „

$Zr : Cl = 1 : 3{,}97.$

Das Produkt enthielt stets noch etwas unverändertes Zirkonchlorid.

b) Zirkon-disalicylaldehyd-chlorid, $Zr(O.C_6H_4.CHO)_2Cl_2$

Die Verbindung wurde bereits von A. Rosenheim und J. Hertzmann[1]) dargestellt. Wir konnten die Angaben dieser Autoren vollkommen bestätigen und auch in siedendem Äther das Disubstitutionsprodukt als tiefgelbes Krystallpulver darstellen.

0,4804 g gaben 0,1437 g ZrO_2 und 0,3340 g AgCl.

Berechnet für $Zr(C_7H_5O_2)_2Cl_2$:		Gefunden:
Zr	22,56	22,09 %
Cl	17,53	17,20 „

Wir haben dann auch den Aldehyd in siedendem Benzol bzw. Xylol auf Zirkonchlorid zur Einwirkung gebracht, um zu

[1]) Ber. 40, 812 (1907).

einem Trisubstitutionsprodukt zu gelangen. Es traten hierbei jedoch Verharzungen ein, welche die Isolierung reiner Stoffe vereitelten.

8. Zirkonchlorid und Salicylsäuremethylester

a) Additionsverbindung, $ZrCl_4.C_6H_4.OH.COOCH_3$

Die Darstellung geschah in ähnlicher Weise wie bei den bereits beschriebenen Additionsverbindungen in auf -10^0 abgekühltem Äther. Wir erhielten weiße Schuppen, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr beständig sind.

0,3363 g gaben 0,1084 g ZrO_2 und 0,4978 g AgCl.

Berechnet für $ZrCl_4.C_8H_8O_3$:		Gefunden:
Zr	23,68	23,86 %
Cl	36,82	36,61 „

$Zr : Cl = 1 : 3{,}94$

b) Zirkon-disalicylsäureester-chlorid, $Zr(O.C_6H_4.COOCH_3)_2Cl_2$

Dieses Substitutionsprodukt wurde bereits von A. Rosenheim und J. Hertzmann[1]) bei der Einwirkung des Esters auf Zirkonchlorid in siedendem Äther dargestellt. Wir konnten die Angaben dieser Forscher vollständig bestätigen und erhielten den Stoff in Form feiner, weißer Prismen. Auch beim längeren Schütteln einer Aufschlämmung des Chlorids in mit dem Ester versetzten Äther bildete sich das Disubstitutionsprodukt.

0,2146 g gaben 0,0559 g ZrO_2 und 0,1330 g AgCl.

Berechnet für $Zr(C_8H_7O_3)_2Cl_2$:		Gefunden:
Zr	19,54	19,25 %
Cl	15,30	15,33 „

Zirkon-trisalicylsäureester-chlorid, $Zr(O.C_6H_4.COOCH_3)_3Cl$

Kocht man Zirkonchlorid mit der 6 Molekülen äquivalenten Menge Salicylsäureester in Benzol bis zur verschwindenden Chlorwasserstoffentwicklung, so erhält man nach dem Einengen

---

[1]) Ber. **40**, 812 (1907).

der Lösung schwach gelbliche, kleine durchsichtige Prismen, die ziemlich unbeständig sind und zwischen 222—225° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 85% der Theorie.

0,3105 g gaben 0,0656 g ZrO_2 und 0,0770 g AgCl.

Berechnet für $Zr(C_8H_7O_3)_3Cl$:		Gefunden:
Zr	15,60	15,64 %
Cl	6,10	6,13 „

Die Verbindung ist in Benzol und Chloroform löslich und kann daraus umkrystallisiert werden.

Wir versuchten auch, durch Einwirkung des Esters auf Zirkonchlorid in siedendem Xylol zu einem Tetrasubstitutionsprodukte zu gelangen. Es trat dabei jedoch Verseifung des Esters ein und wir erhielten Gemische, welche vorwiegend die Verbindung $Zr\left(\begin{matrix}.O\\ .OOC\end{matrix}\!\!>C_6H_4\right)_2$ enthielten.

9. Zirkonchlorid mit Päonol

a) Additionsverbindung

Bei der Darstellung nach der bereits beschriebenen Methode erhält man aus Äther weiße, kleine Krystalle, die jedoch sehr unbeständig sind und selbst bei −10° bereits nach kurzer Zeit Chlorwasserstoff abgeben. Wir mußten deshalb auf eine Isolierung und Analyse des Additionsproduktes verzichten und uns damit begnügen, in den Krystallen direkt das Verhältnis von Chlor zu Zirkon festzustellen.

Probe I, erhalten 0,1603 g ZrO_2 und 0,7360 g AgCl,
$Zr : Cl = 1 : 3{,}94$.

Probe II, erhalten 0,0598 g ZrO_2 und 0,2601 g AgCl,
$Zr : Cl = 1 : 3{,}73$.

b) Zirkon-dipäonol-chlorid,
$Zr.[O.C_6H_3.(OCH_3).CO.CH_3]_2.Cl_2$

Die Darstellung geschieht analog derjenigen des Zirkondisalicylsäureester-chlorids durch Einwirkung von 6 Molekülen Päonol auf Zirkonchlorid in siedendem Äther bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung. Es wurden gelbliche Krystallkrusten erhalten, die bei 185° unter Zersetzung schmolzen.

0,3062 g gaben 0,0768 g ZrO_2.
0,3277 g „ 0,1903 g AgCl.

Berechnet für $Zr(C_9H_9O_3)_2Cl_2$:		Gefunden:
Zr	18,53	18,53 %
Cl	14,42	14,37 „

c) Zirkon-tripäonol-chlorid, $Zr[O.C_6H_3.(OCH_3).CO.CH_3]_3.Cl$

Läßt man Päonol auf Zirkonchlorid in siedendem Benzol bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung einwirken, so erhält man hellgelbe Krystallnadeln, die ziemlich beständig sind und bei 247—249° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute beträgt 80% der Theorie.

0,5698 g gaben 0,1151 g ZrO_2 und 0,1361 g AgCl.

Berechnet für $Zr(C_9H_9O_3)_3Cl$:		Gefunden:
Zr	14,58	14,96 %
Cl	5,70	5,90 „

Unsere Versuche, durch Einwirkung des Ketons in höher siedenden Lösungsmitteln, wie Xylol, zum Tetrasubstitutionsprodukt zu gelangen, ergaben ein negatives Resultat. Es trat unter Violettfärbung teilweise Zersetzung ein und bei der Aufarbeitung konnten wir nur wieder das Trisubstitutionsprodukt isolieren.

10. Zirkonchlorid und Benzoin

a) Anlagerungsprodukt, $ZrCl_4.2C_6H_5.CHOH.CO.C_6H_5$

Zu einer auf −15° abgekühlten Lösung von 3 g Benzoin in Chloroform werden unter kräftigem Rühren 1 g feinst zerriebenes Zirkonchlorid unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit hinzugefügt. Es bildet sich sofort ein weißer, sehr unbeständiger, feinkrystallinischer Niederschlag, der abgesaugt, öfters mit gekühltem Chloroform gewaschen und darauf im Vakuum über Phosphorpentoxyd und aktiver Kohle vom anhaftenden Lösungsmittel befreit wurde. Nach kurzer Zeit tritt, sobald die Substanz Zimmertemperatur erreicht hat, Zersetzung ein.

0,5256 g gaben 0,1004 g ZrO_2 und 0,4365 g AgCl.

Berechnet für $ZrCl_4.2C_{14}H_{12}O_2$:		Gefunden
Zr	13,82	14,15 %
Cl	21,54	20,52 „

Zr : Cl = 1 : 3,72.

b) Substitutionsprodukte

Bei der Einwirkung von Benzoin auf Zirkonchlorid in siedendem Äther, Chloroform bzw. Benzol wurde Entwicklung von Chlorwasserstoff beobachtet, doch scheiterten die Bemühungen, die Reaktionsprodukte in reiner Form zu isolieren, an den stets beigemischten Zersetzungsprodukten und an der Schwerlöslichkeit des Benzoins in den angewandten Lösungsmitteln.

Wir möchten es nicht unterlassen, der Deutschen Gasglühlicht–Auer–Gesellschaft m.b.H. in Berlin, welche durch freundliche Überlassung von reinem Zirkonoxyd diese Arbeiten sehr unterstützte, auch hier unseren besten Dank auszusprechen.

Bonn, den 17. September 1926.

Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

Über basische Farbsalze der Diphenylmethanreihe, deren zentrales Kohlenstoffatom mit Wasserstoff oder aliphatischen Resten verbunden ist

Beiträge zur Kenntnis der farbigen Salze der Di- und Triphenylmethanreihe. III

Von

W. Madelung und **Friedr. Völker**

(Eingegangen am 21. September 1926)

In der ersten und zweiten Mitteilung[1]) der vorliegenden Untersuchungsreihe ist der Versuch gemacht worden, die Eigenschaften aller farbigen Di- und Triphenylmethanverbindungen auf ein ihrer Konstitution gemeinsames Prinzip zurückzuführen. Dieses gemeinsame Prinzip, dem die durch den Begriff der „Halochromie" gekennzeichneten Eigenschaften der Carboniumsalze einfachster Di- und Triphenylmethanverbindungen sich ebenso einfügen, wie die der eigentlichen Farbsalze, ist das des organischen Komplexes. Es konnte gezeigt werden, daß eine Zurückführung der Farbsalze und der ihnen entsprechenden, mehr oder weniger farbigen Neutralverbindungen auf ihre aliphatischen „Stammformen" unter dem Gesichtswinkel der Komplexbetrachtung weiter führt, als die von Baeyer versuchte Ableitung von den rein aromatischen Carboniumsalzen.

Außer für die farbigen Triphenylmethanderivate erwies sich das genannte Prinzip bisher als erfolgreich anwendbar bei einer Reihe von Diphenylmethanderivaten, die als die Übergangsglieder zwischen den Stammformen und denjenigen Formen gelten können, in denen das Zentralatom eines C_{III}-Komplexes

[1]) Dies. Journ. [2] **111**, 100 (1925) und **114**, 1 (1926).

von drei rein aromatischen Resten umgeben ist. Von solchen Zwischengliedern wurden in der zweiten Mitteilung diejenigen untersucht, die drei ausgesprochen aktivierende, d. h. die Bildung und Existenz von Komplexionen erleichternde Peripherieteile enthalten. Zu den hierher zu rechnenden Verbindungen gehören namentlich aminosubstituierte Benzophenone, die ihnen entsprechenden Thioketone und Ketimide, sowie die aus ihnen hervorgehenden einsäurigen Farbsalze.

Neue Verhältnisse treten ein, wenn an die Stelle von ausgesprochen aktivierenden Resten oder Atomen solche treten, die man als elektrochemisch indifferent anzusehen pflegt.

Um was es sich in der Betrachtungsweise der Komplexauffassung handelt, soll im folgenden zusammenfassend kurz dargelegt werden.

Wir unterscheiden C_{IV}-Komplexe von C_{III}-Komplexen. Erstere sind ihrem Wesen nach als solche immer elektrisch neutral, letztere können sowohl positiv wie negativ geladene Komplexionen und Neutralkomplexe sein. Soweit C_{III}-Komplexe ausschließlich Peripherieteile enthalten, denen eine stärker aktivierende Kraft innewohnt, wie etwa den einfachen Atomen und Resten O, S, NR, OR, SR, NR_2 der Stammformen oder der komplizierteren Reste C_6H_4O, C_6H_4S, C_6H_4NR, C_6H_4OR, C_6H_4SR, $C_6H_4NR_2$ der Verbindungsformen der Di- und Triphenylmethanreihe, so erkennen wir hinsichtlich der gegenseitigen Abhängigkeit der Bildungstendenz und Beständigkeit der Komplexionen und Neutralkomplexe von der Beschaffenheit ihrer Peripherieteile zunächst, daß immer dann, wenn zu einem Peripherieteil ein sich anlagernder beliebiger Rest R (häufigster Fall ist R = Wasserstoff) hinzutritt, der hierdurch neu entstehende Komplex sich von demjenigen, aus dem er enstanden ist, nach außen hin durch ein Plus von einer positiven Ladungseinheit unterscheidet, während umgekehrt bei einem Verluste von R das Plus einer negativen Ladungseinheit eintritt. Wir könnten dann nach der Bildungstendenz von Peripherieteilen O, S, NR von der verschieden negativierenden Kraft dieser Atome oder Gruppen reden, umgekehrt bei OR, SR, NR_2 von ihrer verschieden großen positivierenden Kraft. Neutralkomplexe, die in den durch sukzessiv erfolgende Zufuhr bzw. Wegfall von R darstellbaren Übergangsreihen ein Zwischenglied bilden, unterscheiden sich von den in der Übergangsreihe links und rechts von ihnen stehenden negativ und positiv aufgeladenen Gliedern prinzipiell in keiner Weise. Man kann bei ihnen von der intramolekularen Kompensation positiv und negativ aktivierender Reste sprechen und mag ihnen auch wohl als ausgesprochen polaren Gebilden den Charakter eines Zwitterions zuschreiben (Lecher).

Die aktivierende Kraft kann auch als das Bestreben der peripheren Atome und Reste angesehen werden, vom Zentralatom Elektronen zu sich hinüberzuziehen oder sie ihm zu nähern. Sie ist auch in C_{IV}-Komplexen anzunehmen und zwingt dann bei kombinierter Einwirkung

mehrerer im gleichen Sinne wirkender Peripherieteile das Zentralatom seinerseits einem anderen Peripherieteil X die Bindungselektronen näher zuzuführen oder sie von ihm abzuziehen. Erfolgt dies in einem solchen Ausmaße, daß die Tendenz dieses Peripherieteils X z. B. im C_{IV} Komplex für sich oder durch Vereinigung mit einem Molekül des Lösungsmittels ein Ion zu bilden, diejenige zur direkten homöopolaren Bindung überwiegt, so wird das zentrale Kohlenstoffatom des C_{IV}-Komplexes zum Zentralatom eines C_{III}-Komplexions. Umgekehrt kann aus einem C_{III}-Komplexion $[CR_3]^{\cdot}$ oder $[CR_3]^{\prime}$ ein C_{IV}-Komplex werden, wenn es mit einem anderen Ion $X^{\prime}$ oder $X^{\cdot}$ entgegengesetzter Ladung zusammentrifft und die Tendenz der beiderlei Ionen als solche aufzutreten in ihrer Summe nicht überwogen wird durch die Tendenz zur homöopolaren Bindungsart zwischen CR_3 und X.

Durch dieses Nebeneinanderbestehen bzw. die Konkurrenz der Übergänge von hinsichtlich der Ladung verschiedenen C_{III}-Komplexen und denjenigen von C_{III}- bzw. C_{IV}-Komplexen, wozu auch noch die Möglichkeit zur Bildung neuer Komplexe tritt, die ihr Zentrum in den Peripherieteilen haben, werden die Reaktionen mancher organischer Salze kompliziert und zum Teil schwer übersehbar. Es läßt sich aber doch bei kritischer Betrachtung aller dieser Vorgänge etwas Gemeinsames über den Einfluß eines aktivierenden Restes auf die vorwiegende Richtung des Überganges eines C_{III}-Komplexes in einen anderen C_{III}-Komplex oder auch einen C_{IV}-Komplex aussagen.

Wir gehen davon aus, daß es nicht in absolutem, sondern nur in relativem Sinne möglich ist, von der im positiven oder negativen Sinne wirkenden aktivierenden Kraft bestimmter Atome oder Radikale zu sprechen, insofern als ihr Vorhandensein an Stelle eines anderen, etwa des Wasserstoffatoms, im Vergleich mit diesem die Bildung positiv oder negativ geladener Ionen erleichtert oder erschwert und die Beständigkeit solcher Ionen z. B. in wäßrigem Medium bedingt oder verhindert. Es ist klar, daß das besonders dann deutlich erkennbar werden muß, wenn die Wirkung mehrerer, in gleichem Sinne stark aktivierender Radikale vereinigt ist. In absolutem Sinne etwa von der negativierenden Kraft des Radikals NH oder der positivierenden von OH zu reden, hat offenbar keinen Sinn und man könnte auch bei einer absoluten Betrachtungsweise im Zweifel sein, ob man nicht dieses als negativierendes und jenes als positivierendes Radikal bezeichnen sollte. Praktisch wird man jedenfalls die aktivierende Kraft ein- und zweiwertiger Reste nicht gut miteinander vergleichen können. Vom Standpunkt der Komplexauffassung kann es aber trotzdem als unerheblich erscheinen, ob Peripherieteile als im Sinne der Valenzauffassung einfach oder doppelt an das Zentralatom gebunden sind. Es wäre zweifellos falsch, zweiwertige Peripherieteile verallgemeinernd als negativierend den einwertigen positivierenden gegenüberzustellen. Als am ausgesprochensten negativierend erkennen wir die Nitro- und die Cyangruppe, d. h. einwertige Radikale, deren Bil-

dungstendenz gegenüber derjenigen der entsprechenden zweiwertigen Reste $=NO_2H$ und $=CNH$ als überlegen anzusehen ist.

Man wird mindestens die theoretische Möglichkeit anerkennen können, die verschiedenen als Peripherieteile denkbaren Atome oder Reste derart in einer Reihe anzuordnen, daß links das am stärksten in positivierendem also kationenbildendem Sinne wirkende, rechts das am stärksten in negativierendem also anionenbildendem Sinne wirkende steht und dazwischen in ab- bzw. aufsteigendem Sinne die übrigen. Wenn man sich auf eine Zusammenstellung einwertiger Reste beschränkt, so wird etwa die folgende Reihe den Übergang stark positivierender in stark negativierende Radikale wiedergeben, in der allerdings im einzelnen wohl noch Korrekturen vorzunehmen sind: $N(CH_3)_2$, NH_2, $C_6H_4N(CH_3)_2$, $C_6H_4NH_2$, NHC_6H_5, OCH_3, OH[1]), $C_6H_4OCH_3$, C_6H_4OH[1]), C_6H_5, CH_3, H, Cl, CN, NO_2.

Für die vergleichende Untersuchung dieser Reste in ihrer Eigenschaft als aktivierende Peripherieteile positiv geladener C-Komplexionen eignen sich nun offenbar wenig solche Komplexe, in denen die gleichen Reste mehrfach an das zentrale Kohlenstoffatom gebunden sind. Viel geeigneter werden solche Verbindungsformen sein, in denen neben zwei gleichbleibenden ausgesprochen positivierenden Resten das dritte variiert. In der zweiten Mitteilung wurden aus solchen Gesichtspunkten heraus die Farbsalze untersucht, deren Kationkomplex neben zwei Dimethylanilinogruppen die Amino-, Hydroxyl-, Alkoxyl-, Sulfhydryl- und Mercaptogruppe enthält. Es wurde hierbei das Gewicht auf den Vergleich der bei ihnen erkennbaren Tendenz zu Übergängen von C_{III}-Komplexionen in C_{III}-Neutralkomplexe und C_{IV}-Komplexe und die zu Übergängen in umgekehrter Richtung gelegt.

Im folgenden sollen nunmehr die Verhältnisse dargelegt werden, die eintreten, wenn man die Stelle eines dieser Reste als Peripherieteile ein Wasserstoffatom oder Alkyl- bzw. substituierter Alkylrest tritt, Peripherieteile also, die sich von jenen vorwiegend dadurch unterscheiden, daß sie nicht leicht bei der Zwischenbildung eines C_{IV}-Komplexes verdrängt werden können, indem der Bestandteil R eines neu eintretenden Restes AR_n (A = O, S, N; R = H oder Alkyl) zusammen mit ihnen ab-

[1]) Der Umstand, daß OH und C_6H_4OH als Peripherieteile von Komplexionen leicht Wasserstoff abgeben unter Übergang des Komplexions in einen Neutralkomplex, kann nicht mehr als Grund für die Zuweisung eines wesentlich anderen Platzes angesehen werden als etwa der analoge Verlust von Alkyl in den Salzen der Isoharnstoffäther oder des alkylierten Michlerschen Ketons. Nicht, ob sie selber leicht Wasserstoff abgeben, kann für die Zuweisung ihrer Stellung ausschlaggebend sein, sondern ob sie im Vergleich mit einem anderen an ihrer Stelle stehenden Radikal das Ionogenwerden eines in einem C_{IV}-Komplex neben ihnen enthaltenen Radikals höherer Ionenbildungstendenz erleichtern oder erschweren. Vgl. z. B. die Zustände von $Cl—C{\equiv}(C_6H_5)_3$ und $[C(C_6H_4OH)_3]^{\cdot}Cl'$.

gespalten wird. Hiervon abgesehen, sollten sie sich aber als aktivierende Peripherieteile von diesen Resten nicht prinzipiell, sondern nur graduell unterscheiden und für die Eigenschaften eines Komplexes

$$\left[C\begin{pmatrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\ R\end{pmatrix}\right]^{\cdot}$$

sollte etwa im Vergleich mit den bei $R = C_6H_5$ im Malachitgrün vorliegenden Verhältnissen der Ersatz von C_6H_5 durch CH_3 oder H mindestens nicht mehr Einfluß haben, als der durch die oben genannten Reste oder auch durch die in der Reihe hinter ihnen stehenden Glieder Cl und CN, mit denen als Peripherieteilen wohlcharakterisierte Farbsalze beschrieben worden sind.

Derartige Farbsalze mit Wasserstoff oder Alkylresten als Peripherieteilen sind als in Substanz vorliegende Verbindungen bisher in der wissenschaftlichen Literatur nicht beschrieben worden, sondern es finden sich nur Angaben, daß die ihnen entsprechenden Carbinolbasen Farbreaktionen geben, die auf ihre Existenz hindeuten. Eine solche Carbinolbase ist das sonst viel untersuchte, auch als Michlers Hydrol bekannte Tetramethyldiaminobenzhydrol und auch das durch Ersatz des Peripheriewasserstoffs desselben durch Methyl zu erwartende Carbinol ist beschrieben worden.[1]) Man kennt von ihnen nur Farbreaktionen, die z. B. beim Lösen in Eisessig auftreten und von dem anscheinend als nicht isolierbar angesehenen blauen Farbsalz aus Michlers Hydrol wird auch angegeben, daß es farbstoffartige Eigenschaften besitzt und auf tanningebeizte Baumwolle als blauer Farbstoff aufzieht.[2])

Für die Farbsalze aus Michlers Hydrol sowohl wie für diejenigen, in denen aliphatische Reste seinen an das zentrale Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoff ersetzen, ist aus den Literaturangaben auf große Unbeständigkeit zu schließen. Es ergibt sich also die Fragestellung:

Ist die Unbeständigkeit der in farbigen Lösungen enthaltenen Farbsalze wirklich so groß, daß die Isolierung derselben nicht möglich wird? Was verursacht die Unbeständigkeit dieser Farbsalze? Gilt sie in gleicher Weise für Farbsalze aus Michlers Hydrol wie für die mit aliphatischen Resten und gilt sie für alle Farbsalze mit aliphatischen Resten in gleicher Weise?

---

[1]) Fecht, Ber. **40**, 3092 (1907).

[2]) Rosenstiehl, Bull. soc. chim. [3] **11**, 405 (1894).

Da die einsäurigen Salze der Amidine, des Formamidins wie seiner Homologen, die nach Analogie zu den in den früheren Mitteilungen untersuchten Farbsalzen auch als die Stammformen dieser Farbsalze betrachtet werden können, durchaus beständige neutral reagierende Verbindungen sind, so könnte es scheinen, daß die Rückführbarkeit auf solche Stammformen überhaupt nicht berechtigt sei.

Für die Erklärung der Unbeständigkeit der blauen Farbsalze mit Alkylen könnte man davon ausgehen, daß auch ihre Carbinolbasen außerordentlich unbeständig sind und mit größter Leichtigkeit unter Abspaltung von Wasser in Äthylenverbindungen übergehen. Bei der zu ihrer Darstellung benutzten Reaktion, der Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogeniden auf Michlers Keton ist meist gar nicht das Carbinol, sondern sogleich dessen Anhydroprodukt, der Äthylenkörper, erhalten worden. Es ist uns bei der Benutzung dieser von Freund und Mayer[1]), Fecht[2]), Busignies[3]) und besonders eingehend von Lemoult[4]) bearbeiteten Reaktion nur im Falle der Anwendung von tert-Butyl- und von Benzyl-magnesiumhalogeniden gelungen, die entsprechenden Carbinolbasen zu fassen. Ob Carbinolbasen existenzfähig sind, die die Methylgruppe und ihre einfachen Homologen enthalten, muß trotz der von Fecht[2]) für das Methylcarbinol gemachten Angaben nach unseren mit denjenigen von Lemoult[4]) übereinstimmenden Erfahrungen als zweifelhaft gelten.

Wenn man solche Äthylenbasen in Eisessig löst, so erhält man die gleichen blauen Lösungen, wie sie die entsprechenden Carbinolbasen ergeben. Die blaue Lösung des Benzylcarbinols in Eisessig läßt beim Verdünnen mit Wasser geradeso ihr Anhydroprodukt ausfallen, wie diese oder andere Äthylenbasen beim Verdünnen mit Wasser ausgefällt werden. Man könnte also die blaue Farbe solcher Lösungen auch als Salzen zu-

---

[1]) Ber. **39**, 1117 (1906).

[2]) Ber. **40**, 3902 (1907).

[3]) Compt. rend. **149**, 348 (1909); Chem. Zentralbl. **1909**. II, 1451.

[4]) Compt. rend. **149**, 606 (1909); **152**, 962 (1911); **154**, 1354 u. 1622 (1912); **155**, 217 u. 355 (1912); **157**, 597 u. 724 (1913); Chem. Zentralbl. **1909**, II, 1871; **1911**, I, 1693; **1912**, II, 121, 505, 1212, 1456; **1913**, II, 1866, 2041.

kommend ansehen, in denen noch eine unveränderte Äthylendoppelbindung enthalten ist, hätte dann allerding keine Erklärung für die Farbe. Auch ist eine solche Deutung nicht wohl für die gleiche blaue Farbe des tert.-Butylcarbinols in Eisessig anwendbar, da hier die Bildung eines Äthylenkörpers nicht möglich ist, und das gleiche gilt für das Farbsalz aus Michlers Hydrol.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen der blauen Lösung dieser Verbindung in Eisessig und der entsprechenden möglicherweise analoge Farbsalze enthaltenden Lösungen ihrer die Alkylgruppe enthaltenden Homologen bzw. deren Anhydroverbindungen ist daran erkenntlich, daß jene beim Verdünnen mit viel Wasser gelöst bleibt und ihre Farbe behält, während diese entfärbt werden und die freie Äthylenbase ausfallen lassen. Die tiefste Farbe einer Lösung von Michlers Hydrol in einem indifferenten Lösungsmittel wie Alkohol wird erzeugt, wenn gerade ein Säureäquivalent einer starken Säure zugesetzt wird, bei seinen Homologen bzw. Äthylenverbindungen ist durch den Zusatz von einem Säureäquivalent die zunächst ebenso auftretende Farbe bereits beinahe wieder zerstört. Wenn, wie schon von vornherein vermutet werden kann, das blaue Farbsalz aus dem Hydrol ein Analogon des Malachitgrüns ist, dann könnte man auch auf die Existenz von Farbsalzen gleichen Verhaltens schließen, in denen ein Alkyl an die Stelle des an das zentrale Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffs tritt und als von einem solchen Farbsalz herrührend spricht Trillat[1]) auch die tiefblaue Farbe an, die eine Lösung des asymm. Tetramethyldiaminodiphenyläthans in verdünnter Essigsäure beim Behandeln mit Bleisuperoxyd annimmt. In verdünnter Essigsäure sind aber blaue Lösungen der erwähnten Äthylenbasen und der ihnen entsprechenden Carbinole gar nicht erhältlich. Wir werden jedoch sehen, daß der an sich naheliegende Schluß Trillats auf die Konstitution des in der blauen Lösung enthaltenen Farbstoffs fehlgeht.

Zur näheren Untersuchung der in den Lösungen enthaltenen Farbsalze mußte man diese zu isolieren suchen. Das gelang leicht beim Farbsalz aus Michlers Hydrol, mit etwas

[1]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 18 (1900).

größerer Schwierigkeit auch bei demjenigen, das aus der einfachsten, aus Methylmagnesiumjodid und Michlers Keton entstehenden Äthylenbase erhalten wurde.

Für die Farbsalze aus Michlers Hydrol kann jetzt festgestellt werden, daß sie in allen wesentlichen Punkten vollkommen dem Malachitgrün entsprechen. Wie bei diesem gelang es nicht, ein krystallisiertes einfaches Chlorid zu isolieren, dagegen erhält man leicht ein schön krystallisierendes, metallisch glänzendes Chlorzinkdoppelsalz[1]) und ein ähnliches, stahlblaue Oberflächenfarbe zeigendes, in Wasser sehr schwer lösliches überchlorsaures Salz sowie das Pikrat. Eine nach den älteren Literaturangaben zu vermutende große Unbeständigkeit dieser Farbsalze ist nicht vorhanden. Eine fünftausendstel normale Lösung des überchlorsauren Salzes, die in der Intensität ihrer blauen Farbe nahe an diejenige entsprechend verdünnter Lösungen von Farbsalzen der Triphenylmethanreihe heranreicht, ändert weder für sich, noch auch nach Zusatz der mehr als hundertfach molekularen Menge Natriumacetat ihre Farbstärke innerhalb von 24 Stunden. Erst durch die etwa zehnfach molekulare Menge Natronlauge wird sie in dieser Verdünnung innerhalb einer Minute vollständig entfärbt. Es geht daraus hervor, daß sich dieses Farbsalz hinsichtlich der relativen Beständigkeit der echten Farbbase, d. h. der Existenzfähigkeit des Farbkomplexions bei Anwesenheit von Hydroxylionen, den von Hantzsch und Osswald[2]) untersuchten Farbsalzen der Triphenylmethanreihe anschließt, und daß die sich auf das Tetramethyldiaminobenzhydrol beziehenden Bemerkungen dieser Autoren, die die Analogie der Farbsalze desselben zu denen der Triphenylmethanreihe und die Existenz einer echten Farbbase zweifelhaft erscheinen lassen, nicht zutreffen. Allerdings wird eine entsprechende Lösung des überchlorsauren Malachit-

[1]) Bemerkung bei der Korrekturlesung: Als die Mitteilung bereits im Druck war, fiel mir im bekannten Lehrbuch von A. Bernthsen auf, daß dort die Existenz eines Chlorzinkdoppelsalzes erwähnt wird, während ich vergeblich in der Literatur nach der Beschreibung definierter Farbsalze gesucht hatte. Herr Bernthsen hatte die Freundlichkeit, mir auf meine Anfrage hin mitzuteilen, daß auch er für die Angabe keinen Beleg in der Literatur findet und sie auf Grund persönlicher Kenntnisse gebracht zu haben vermutet. Madelung.

[2]) Ber. 33, 297 (1900).

grüns unter gleichen Bedingungen erst durch einen etwa dreißigfach größeren Überschuß von Natronlauge vollständig entfärbt und ebenso zeigt sich auch das Farbsalz aus Michlers Hydrol gegen überschüssige Säure empfindlicher als Malachitgrün, doch kommen noch größere Empfindlichkeitsunterschiede auch unter den Farbsalzen der Triphenylmethanreihe vor. Da auch sonst keinerlei auffallende Unterschiede im Verhalten dieser Farbstoffe gegenüber den Farbsalzen des Michlerschen Hydrols feststellbar sind, außer allenfalls der die praktische Anwendung als Farbstoff ausschließenden Ausbleichbarkeit seiner Färbungen auf der Faser, so kann vom Standpunkt der rein wissenschaftlichen Erkenntnis und Systematik kein wesentlicher Unterschied zwischen derartigen Farbsalzen der Di- und Triphenylmethanreihe angenommen werden. Auch der Typus des Absorptionsspektrums entspricht dem der Triphenylmethanfarbstoffe.

Aus Tetramethyldiamino-diphenyläthylen in alkoholischer Lösung konnte nur mit Überchlorsäure ein krystallisiertes Farbsalz erhalten werden. Seiner analytischen Zusammensetzung nach ist es eine Anlagerungsverbindung aus 3 Mol. Äthylenbase und 1 Mol. Überchlorsäure. Da es aber, wie schon ausgeführt wurde, unwahrscheinlich ist, daß die Art des Aufbaus dieses Farbsalzes grundsätzlich verschieden von der der bisher betrachteten ist, so darf angenommen werden, daß nur eines der drei im Farbstoff an ein Mol. Überchlorsäure gebundenen Moleküle der Äthylenbase sich funktionell analog den organischen Bestandteilen anderer Farbsalze der Diphenylmethanreihe verhält, die beiden anderen dagegen irgendwie unter Bildung eines Komplexes höherer Ordnung sich anlagern, so wie etwa in folgendem Formelbild angedeutet wird:

$$\left[C\begin{matrix}R_2(CH_2=CR_2)\\CH_3\end{matrix}\right]^{\cdot}\ [ClO_4]', \quad R = C_6H_4N(CH_3)_2$$

Die Farbe, die ohne Anwendung optischer Hilfsmittel mit der des Farbsalzes aus Michlers Hydrol nahezu übereinzustimmen scheint, ist in Wirklichkeit doch verschieden von ihr, denn im Absorptionsspektrum sind keine Absorptionsbanden, sondern nur Auslöschungen am roten und violetten Ende des Spektrums erkennbar. In alkoholischer Lösung ist

das Farbsalz ziemlich beständig, wird aber durch wenig Wasser vollständig unter Entfärbung und Ausscheidung der freien Äthylenbase zersetzt. Wenn man aber eine durch Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung gerade entfärbte Lösung erhitzt, so tritt die blaue Farbe wieder auf. Auch sonst wird die Intensität der Farben dieser und anderer Farbsalzlösungen in der Hitze verstärkt. Dieses Verhalten erinnert an den gleichen Temperatureinfluß auf durch Säurezusatz entfärbte andere Farbsalzlösungen der Di- und Triphenylmethanreihe. Man darf annehmen, daß die Farbsalze höherer Homologen, die bei sonst gleichem Verhalten nicht krystallisiert erhalten werden konnten, analoge Zusammensetzung haben wie auch das Farbsalz aus dem Benzylcarbinol, das mit dem der entsprechenden Äthylenbase übereinstimmt. Um etwas Verschiedenes dürfte es sich nur bei dem Farbsalz aus dem tert.-Butylcarbinol handeln, da aus diesem keine Äthylenverbindung entstehen kann. Da diese Verbindung sehr schwer zugänglich ist und kein krystallisiertes Farbsalz isoliert werden konnte, steht die Entscheidung hier noch aus.

Über die durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf saure Lösungen der asymm. Diphenyläthylenbasen entstehenden Farbsalze

Der französische Forscher Lemoult[1]) hat die Beobachtung gemacht, daß die farblose Lösung aminosubstituierter Diphenyläthylene in sehr verdünnten Säuren bei Einwirkung von Oxydationsmitteln wie Bleisuperoxyd, Chloranil, Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat und Natriumnitrit tief blaue oder blaugrüne Farbe annimmt, indem Farbstoffe entstehen, deren Verhalten dem der Triphenylmethanfarbstoffe entspricht. Über Versuche zur Isolierung der in solchen mit Oxydationsmitteln behandelten Lösungen enthaltenen Farbsalze wird nichts berichtet. Nur für die mit Cyclohexylmagnesiumbromid und Michlers Keton erhaltene Cyclohexylidenbase steht fest, daß sie sich bis zu Malachitgrün oxydieren läßt über Zwischenprodukte hinweg, deren eines Lemoult auf Grund der Analyse

[1]) A. a. O.

der ihm entsprechenden krystallisiert erhaltenen Carbinolbase als Tetrahydromalachitgrün anspricht.

Farbsalze aller durch Oxydation von Diphenyläthylenbasen entstehenden Produkte lassen sich nun leicht als Perchlorate in fester Form gewinnen, da sie wie alle überchlorsauren Farbsalze der Di- und Triphenylmethanreihe sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnen. Man braucht nur zu der essigsauren Lösung der Äthylenbase ein wenig Natriumnitrit zu geben und die so erhaltene tief blaue Lösung mit der berechneten Menge Überchlorsäure zu versetzen. Es fällt dann ein Farbsalz aus, das sich in Alkohol und in heißem Wasser mit tief blauer Farbe löst, ohne in erkennbarem Maße hydrolytischen Zerfall zu erleiden.

Die Analyse des durch Oxydation aus dem Tetramethyldiamino-diphenyl-propylen entstehenden Farbsalzes ergab, daß in ihm das normale Farbsalz eines Komplexes vorliegt, in dem eine Vinylgruppe mit dem Zentralatom verbunden ist (I.).

I. $\left[C\begin{matrix}R_2\\CH{=}CH_2\end{matrix}\right]^{\cdot}[ClO_4]'$ II. $HO{-}C\lessdot\begin{matrix}R_2\\CH{=}CH_2\end{matrix}$; $R = -C_6H_4N(CH_3)_2$

Die zugehörige farblose Carbinolbase (II.), die also ein substituierter Allylalkohol ist, erhält man durch Versetzen der Lösung des Farbsalzes mit Kalilauge. Sie wird durch die Entfärbung von Baeyers Reagens als ungesättigte Verbindung charakterisiert.

Bei Verbindungen wie der einfachsten Äthylenbase oder dessen Phenylderivat, die man aus Michlers Keton und Methyl- bzw. Benzylmagnesiumhaloiden erhält, ist es nicht möglich, durch Oxydation zu analogen Farbsalzen zu gelangen. Hier ergab die bei dem aus der Phenyläthylenbase durch Oxydation entstandenen Farbsalz ausgeführte Analyse, daß eine Hydroxylgruppe eingetreten ist, die an dem dem Zentralatom benachbarten Kohlenstoffatom haften muß (III.). Die Carbinolbase (IV.) ist dementsprechend ein Glykol und reagiert nicht mit Baeyers Reagens.

III. $\left[C\cdot\begin{matrix}R_2\\C{-}H\\OH\\C_6H_5\end{matrix}\right]^{\cdot}[ClO_4]$, IV. $HO{-}C\begin{matrix}R_2\\C{-}H\\OH\\C_6H_5\end{matrix}$

Es dürfte nicht zweifelhaft sein, daß auch die von

Trillat[1]) bei Einwirkung von Bleisuperoxyd auf die essigsaure Lösung des asymm. Tetramethyldiaminodiphenyläthans beobachtete blaue Farbe auf der Bildung des entsprechenden Farbsalzes beruht. Die Untersuchung der Absorption der durch Oxydation der Äthylenbasen entstehenden Farbsalze zeigte, daß sie mit der der Farbsalze von unveränderten Äthylenbasen nahe übereinstimmt.

Über die Beziehungen der aus aminosubstituierten asymm. Diphenyläthylenbasen und ihren Oxydationsprodukten entstehenden Farbsalze zu anderen Farbsalzen der Diphenylmethanreihe und zur Halochromie des asymm. Diphenyläthylens

Die genetischen Beziehungen der ganz beständigen Farbsalze mit den Peripherieteilen $-CH=CH_2$, $-CH_2OH$, $-CHOHC_6H_5$ zu den Farbsalzen der Äthylenbasen, denen wir Alkylreste als Peripherieteile zuschreiben, zeigen ebenso wie die gleichartige Absorption, daß Farbsalze prinzipiell gleichartiger Konstitution vorliegen, die ebenso auch als Analoga der tieffarbigen Farbsalze der Triphenylmethanreihe und des Farbsalzes aus Michlers Hydrol angesehen werden müssen.

In der zweiten Mitteilung wurde entwickelt, daß auch die gelben Salze der Diphenylmethanreihe als analog aufgebaut angesehen werden müssen und ihre hellere Farbe vom Standpunkte der Komplexauffassung in einfacher Weise gedeutet werden kann. Im chemischen Verhalten stimmen sie am meisten mit den unmittelbar aus den Äthylenbasen entstehenden Farbsalzen überein, namentlich das aus Michlers Keton entstehende gelbe Farbsalz. Wir stellen die gleiche Unbeständigkeit der C_{IV}-Komplexe fest, die eine Isolierung der Carbinolbase verhindert, an deren Stelle man ihre Anhydroverbindungen, also C_{III}-Komplexe erhält. Wir können ferner feststellen, daß in dem Gleichgewicht zwischen C_{III}-Komplexion und C_{III}-Neutralkomplex in Lösungen

$$\left[C^{R_2}_{XH}\right]^{\cdot} \rightleftarrows \left[C^{R_2}_{X}\right], \qquad \begin{matrix} R = -C_6H_4N(CH_3)_2 \\ X = =O,\ =CH_2,\ =CHR \end{matrix}$$

[1]) A. a. O.

dieser stark begünstigt sein muß, da man bei Gegenwart einer reichlichen Menge Wassers ausschließlich ihn erhält, indem das mit X verbundene Wasserstoffatom des C_{III}-Komplexions dann den diesem in seiner Bildungstendenz überlegenen Hydroxoniumkomplex bildet.

Wollte man den Farbsalzen die übliche chinoide Konstitution erteilen, so wäre besonders im Falle von $XH{=}CH_3$ die Unbeständigkeit des Farbsalzes schwer verständlich. Faßt man dagegen im Sinne der Komplexbetrachtung die Methylgruppe als aktivierenden Peripherieteil eines C_{III}-Komplexions auf, so folgt in ähnlicher Weise, wie früher für analoge Fälle entwickelt wurde, daß durch die Beanspruchung in diesem Sinne die Elektronenhüllen der Methylgruppe so weit verzerrt werden, daß die Tendenz zur Wasserstoffabspaltung unter Bildung des Neutralkomplexes überwiegt.

Die Analogie zwischen aminosubstituiertem Keton und Äthylenbase gibt dann noch zu weiteren Überlegungen Anlaß. Wir können den Schluß ziehen, daß die Wirkung des Sauerstoffs im Keton und der an das Zentralatom gebundenen Methylengruppe im aminosubstituierten asymm. Diphenyläthylen auf das Elektronensystem des Zentralatoms des C_{III}-Neutralkomplexes und damit indirekt auf die weiteren Peripherieteile wohl dem Grade nach schwächer sein in der Richtung der Verzerrung, aber mit der Wirkung etwa einer Hydroxyl- oder Methylgruppe im C_{III}-Komplexion übereinstimmen wird. In beiden Fällen wird nämlich auch die Basizität der Verbindungen, soweit sie auf die Tendenz der Aminogruppen zur Ammoniumsalzbildung zurückgeführt werden kann, herabgedrückt, im Vergleich mit dem Zustand eines Systemes, in dem an Stelle eines Kohlenstoffatoms der Koordinationszahl „Drei“ ein solches der Koordinationszahl „Vier“ steht. Die durch Sättigen des Michlerschen Ketons oder der Äthylenbase mit Chlorwasserstoff erhältlichen Diammoniumsalze unterliegen in gleicher Weise vollständigem hydrolytischen Zerfall unter Ausscheidung der freien Verbindungen, während das entsprechende Diammoniumsalz des Tetramethyldiaminodiphenylmethans gelöst bleibt. Auch das wäre unverständlich, wenn man den nicht zu den Aminogruppen gehörenden Teil des Moleküls als ein starres System ansehen wollte.

Die Tatsache, daß Farbsalze mit Peripherieteilen wie $-CH_2OH$, $C\begin{matrix}OH\\H\\C_6H_5\end{matrix}$, $-CH=CH_2$ sich in ihren Eigenschaften ganz denjenigen aus Michlers Hydrol und denen der Triphenylmethanreihe anschließen, wird verständlich unter der Annahme, daß die Verzerrung der Elektronenhülle des dem Zentralatom benachbarten Kohlenstoffatoms sich gegen die seines weiteren Nachbaratoms ausgleichen kann, so daß bei Abgabe eines Wasserstoffatoms, das zur Bildung eines C_{III}-Neutralkomplexes führen würde, eine unbeständigere Elektronenkonfiguration entstehen müßte.

In den Stammformen der Farbsalze aus Äthylenbasen, nämlich den Salzen der Homologen des Formamidins, ist eine ähnliche Empfindlichkeit der mit dem Zentralatom verbundenen Alkylgruppe nicht feststellbar. Wir können das verstehen, wenn wir annehmen, daß ganz im Einklang mit der bei diesen und den Guanidoniumsalzen viel ausgeprägteren Unfähigkeit der peripheren Aminogruppen zur selbständigen Ammoniumsalzbildung die die Komplexionbildung bedingende Verzerrung der Elektronenhüllen von Peripherieteilen sich in ihnen in viel stärkerem Ausmaße auswirken als in den analogen, durch Phenylengruppen vom Zentralatom getrennten Aminogruppen, so daß der Alkylrest als dritter Peripherieteil entlastet wird.

Weitere Gesichtspunkte erhält man bei Betrachtung der Halochromieerscheinungen solcher nicht amidierter Diphenylmethanderivate, die den in dieser Mitteilung untersuchten amidierten entsprechen. Löst man Benzhydrol in konzentrierter Schwefelsäure oder Überchlorsäure, so beobachtet man eine der des Triphenylcarbinols ganz entsprechende Halochromie, die zweifellos auf die Anwesenheit eines Carboniumsalzes zurückzuführen ist. Beim Verdünnen mit Wasser wird das unveränderte Hydrol zurückgewonnen. Löst man Diphenylmethylcarbinol in Schwefelsäure oder Überchlorsäure, so erhält man ebenfalls eine gelbe Lösung, die bei sofort folgender[1]) Zersetzung mit Wasser asymm. Diphenyläthylen entstehen läßt.

[1]) Bei längerem Stehen der Lösung treten Komplikationen infolge von Kondensationen ein.

Ebenso löst sich aber auch Diphenyläthylen selber zu einer augenscheinlich mit der des Carbinols identischen Lösung.

Auch bei nicht amidierten Diphenylmethanderivaten ist die Bildungstendenz von C_{III}-Komplexen besonders groß. Diphenylmethylcarbinol verliert sehr leicht Wasser, Diphenyläthylchlorid ist überhaupt bei Zimmertemperatur nicht existenzfähig. Klages[1]) gibt zwar an, diese Verbindung durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das Carbinol erhalten zu haben. Die Angabe ist aber unrichtig, man erhält sofort und ausschließlich Diphenyläthylen. Das Verhalten der nicht amidierten Diphenylmethanderivate stimmt demnach unter Berücksichtigung des Aktivierungseinflusses mit denen der amidierten vollständig überein.

Die Halochromieerscheinungen erlauben bei aromatischen Verbindungen die Bildung von Carboniumionen optisch zu verfolgen. Die bei der Einwirkung starker Säure besonders bei tertiären Alkoholen außerordentlich leicht erfolgende Bildung von Äthylenen deutet darauf hin, daß auch hier als Zwischenphase der Wasserabspaltung die Bildung von Carboniumsalzen angenommen werden kann, deren Existenzfähigkeit ja aus der Leitfähigkeit tertiärer Alkylhalogenide im Schwefeldioxyd hervorgeht.[1])

Experimentelles

Farbsalze aus p_2-Tetramethyl-diamino-benzhydrol

Perchlorat

Zur heißen alkoholischen Lösung des Tetramethyldiaminobenzhydrols (5 g) läßt man die genau äquimolekulare Menge 20 prozent. Überchlorsäure (9,3 g) zutropfen. Aus der sich tief blau färbenden Lösung scheidet sich das Farbsalz in schönen Krystallen mit stahlblauem Oberflächenglanz aus. Es löst sich in Alkohol und Eisessig, ist aber in Wasser sehr schwer löslich.

0,0531 g gaben 0,1241 g CO_2 und 0,0331 g H_2O.
0,1537 g „ 12,5 ccm N bei 16° und 736 mm.
0,1735 g „ 0,0694 g AgCl.

[1]) Ber. 35, 2647 (1902).
[1]) Walden, Ber. 35, 2029 (1902).

Berechnet für $C_{17}H_{21}O_4N_2Cl$:		Gefunden:
C	57,9	58,2 %
H	6,0	6,3 „
N	9,0	9,1 „
Cl	10,0	9,9 „

Chlorzinkdoppelsalz

Man löst das Hydrol (5 g) in mäßig konzentrierter Salzsäure (9 ccm der konzentrierten Säure des Handels, die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist) unter Erwärmen und fällt das Farbsalz durch Zusatz von Chlorzink (5 g). In schönen metallisch glänzenden Krystallnadeln erhält man das Farbsalz durch allmähliches Aussalzen mit Kochsalz aus der wäßrigen Lösung. Es löst sich in Alkohol, Eisessig, Aceton und auch ziemlich leicht in Wasser.

0,1055 g gaben 0,1867 g CO_2 und 0,0463 g H_2O.
0,1781 g „ 10,9 ccm N bei 15° und 735 mm.
0,1665 g „ 0,0311 g ZnO.

Berechnet für $C_{17}H_{21}N_2Cl_3Zn$:		Gefunden:
C	48,0	48,3 %
H	5,0	4,9 „
N	6,6	6,9 „
Zn	15,4	15,0 „

p_2-Tetramethyl-diamino-diphenyl-alkyl-carbinole und die ihnen entsprechenden Äthylene

Durch unsere Untersuchungen, die sich auf die Einwirkung der Alkylmagnesiumhaloide aus Methyljodid, Äthyljodid, Propyljodid, Benzylchlorid und tert.-Butylchlorid auf Michlers Keton beziehen, werden die früheren Angaben anderer Forscher bestätigt, wonach aus nicht tertiären Alkylmagnesiumhaloiden die Carbinolform des Reaktionsproduktes in der Regel nicht gewonnen werden kann. Nur mit Benzylmagnesiumchlorid konnte in Analogie zu den sich auf dessen Einwirkung auf Dimethylamino-benzophenon beziehenden Befunden Busignies'[1]) außer der Äthylenbase auch eine Carbinolbase erhalten werden. Neu ist außer der Darstellung dieser Verbindungen die Gewinnung des Carbinols aus tert.-Butylmagnesiumchlorid und Michlers Keton.

[1]) A. a. O.

p_2-Tetramethyl-diamino-diphenyl-tertiärbutyl-carbinol

Die magnesiumorganische Verbindung aus tert.-Butylchlorid wurde durch etwa 24 stündige Einwirkung einer absolut ätherischen Lösung desselben (2,5 g) auf 0,7 g Magnesium bei 5—15° erhalten. Bei höherer Temperatur überwiegt die Nebenreaktion, die in der Bildung wesentlich ungesättigter Kohlenwasserstoffe besteht. Dann wurden 7,3 g Michlersches Keton eingetragen und mehrere Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das in sehr schlechter Ausbeute entstehende Reaktionsprodukt kann durch Benutzung seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol von dem nicht in Reaktion getretenen Michlerschen Keton getrennt werden. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es gelbliche Krystalle vom Schmp. 147°. Es ist gut löslich in Aceton und Benzol.

0,0863 g gaben 0,2381 g CO_2 und 0,0730 g H_2O.
0,1651 g „ 12,7 ccm N bei 23° und 746 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{30}N_2O$:		Gefunden:
C	77,2	77,0 %
H	9,3	9,5 „
N	8,6	8,5 „

p_2-Tetramethyldiamino-diphenyl-benzyl-carbinol und p_2-Tetramethyldiamino-diphenyl-styrol

Beide Verbindungen entstehen nebeneinander bei der Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Michlers Keton in absolut ätherischer Lösung. Die in guter Ausbeute entstehende Äthylenbase bildet das Hauptprodukt. Aus Alkohol erhält man länglich gelbe Krystallnadeln vom Schmp. 129°. Der beim Umkrystallisieren aus Alkohol zurückbleibende, schwerlösliche Rest ergab, aus Benzol umkrystallisiert, rein weiße Kryställchen vom Schmp. 173°. Die Analyse ergibt für das erwartete Carbinol stimmende Werte.

0,0922 g gaben 0,2694 g CO_2 und 0,0627 g H_2O.
0,1714 g „ 11,9 ccm N bei 16° und 751 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{28}ON_2$:		Gefunden:
C	79,8	79,7 %
H	7,5	7,6 „
N	7,8	8,0 „

Aus sauren Lösungen des Carbinols wurde beim Verdünnen mit Wasser gegebenenfalls nach dem Neutralisieren nicht dieses, sondern die Äthylenbase zurückgewonnen.

Farbsalze aus p_2-Tetramethyldiamino-diphenyl-alkyl-carbinolen und den entsprechenden Äthylenen

Die Bildung von Farbsalzen wird an der stets in gleicher Weise erfolgenden Blaufärbung erkenntlich, die man erhält, wenn man die Carbinole oder Äthylenverbindungen in Eisessig löst oder zu ihren Lösungen in Alkohol weniger als ein Äquivalent einer Mineralsäure hinzusetzt. Die blauen Lösungen werden durch Zusatz von Wasser entfärbt, bei stärkerem Verdünnen mit Wasser fallen die Äthylenbasen aus, die dann erst durch überschüssige Säure farblos gelöst werden. Eine durch Zusatz von Wasser oder Säure gerade entfärbte Lösung wird beim Erhitzen wieder blau und die Intensität der maximale Färbung zeigenden Lösung, die man etwa durch vorsichtigen Zusatz von Säure zur alkoholischen Lösung erhalten kann, wird in der Hitze verstärkt. Die Farbe der verdünnten Lösungen ist hellgrün bis grünblau, bei stärkerer Konzentration und besonders beim Erhitzen tiefblau. Das Absorptionsspektrum scheint bei allen diesen Verbindungen identisch zu sein, eine Auslöschung am roten und violetten Ende des Spektrums. Von allen untersuchten Farbsalzen gelang es, nur das im folgenden beschriebene in Substanz zu isolieren.

Farbsalz aus asymm.-p_2-Tetramethyldiamino-diphenyl-äthylen

Die Darstellung der Äthylenbase erfolgte nach den Angaben Fechts. Es konnte immer nur diese und kein Carbinol isoliert werden.

Zu der heiß gesättigten Lösung der Äthylenbase wurde eine einhalbprozentige alkoholische Überchlorsäurelösung zugegeben. Die darauf eintretende Blaufärbung erreichte das Maximum ihrer Intensität bei Zugabe von $^1/_3$ Mol. Überchlorsäure zu 1 Mol. der Äthylenbase. Oberhalb dieser Grenze schlägt die Farbe in ein helles Grün um. Aus der die maximale Blaufärbung zeigenden Lösung krystallisierten beim Erkalten

dunkelblaue, schuppenförmige Krystalle aus. Sie lösen sich mit blauer Farbe in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid. Auf Zugabe von Wasser zur alkoholischen Lösung tritt Entfärbung und Ausscheidung der freien Äthylenbase ein.

0,0739 g gaben 0,1960 g CO_2 und 0,0476 g H_2O.
0,0914 g „ 9,1 ccm N bei 16° und 725 mm.
0,1292 g „ 0,0213 g AgCl

Ber. für $3C_{18}H_{22}N_2 + HClO_4 = C_{54}H_{67}O_4N_6Cl$:		Gefunden:
C	72,2	72,4 %
H	7,9	7,2 „
N	9,3	9,2 „
Cl	3,9	4,1 „

Farbsalze, die durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf sauren Lösungen der Äthylenbasen entstehen

Die Bildung der Farbsalze erfolgt in essigsaurer oder mineralsaurer Lösung, indem auf Zusatz eines Oxydationsmittels die auch ohne Zusatz desselben eingetretene Farbe wesentlich verstärkt bzw. eine farblose Lösung erst gefärbt wird. Bei Anwesenheit starker Säuren tritt die Färbung nur dann ein, wenn die Säurekonzentration niedrig bleibt. Als Oxydationsmittel sind die meisten oxydierenden bzw. dehydrierenden Agenzien brauchbar, doch erwies sich, den Angaben Lemoults[1]) entsprechend, Zusatz von Natriumnitrit in äquimolekularer Menge als besonders geeignet. Durch überschüssige salpetrige Säure werden die blauen Farbsalze unter vorübergehender Grünfärbung zerstört.

Die durch Oxydationswirkung erhältlichen blauen Farbsalzlösungen können mit Wasser beliebig verdünnt werden, ohne daß Hydrolyse beobachtet wird. Durch Zusatz von Alkali werden Carbinolbasen ausgefällt, die sich in jeder Hinsicht wie die aus den Farbsalzen der Triphenylmethanreihe erhältlichen Carbinole verhalten. Spektroskopisch unterscheiden sich die durch Oxydation aus den Äthylenbasen erhältlichen Farbsalze nicht wesentlich von den unbeständigen farbigen Salzen derselben.

Eingehender untersucht wurden Farbsalze und Carbinolbasen, die aus p_2-Tetramethyldiamino-diphenyl-propylen und aus p_2-Tetramethyldiamino-diphenyl-styrol erhalten wurden.

[1]) A. a. O.

p_2-Tetramethyldiamino-diphenyl-vinyl-carbonium-perchlorat

Das angewandte p_2-Tetramethyldiamino-diphenyl-propylen wurde durch Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf Michlers Keton dargestellt und zeigte die von Freund und Mayer[1]) sowie Busignies[1]) angegebenen Eigenschaften. 0,6 g der Base wurden in 8 ccm Eisessig gelöst und die Lösung mit 16 ccm Wasser verdünnt. 0,2 g Natriumnitrit, in 10 ccm Wasser gelöst, wurden zu dieser Lösung tropfenweise zugegeben. Nach langsamem Zufügen von 0,3 g Überchlorsäure (70%) in 10 ccm Wasser, schied sich das neue überchlorsaure Farbsalz in grünstichigen Krystallnadeln aus. Die Krystalle lösen sich mit tiefblauer Farbe in Alkohol, Eisessig und in heißem Wasser.

0,0950 g gaben 0,2107 g CO_2 und 0,0536 H_2O.
0,1168 g „ 7,6 ccm N bei 16° und 737 mm.
0,1091 g „ 0,0409 g AgCl.

Berechnet für $C_{19}H_{23}O_4N_2Cl$:		Gefunden:
C	60,2	60,5 %
H	6,1	6,3 „
N	7,4	7,3 „
Cl	9,4	9,3 „

p_2-Tetramethyldiamino-diphenyl-vinyl-carbinol

Die schlecht krystallisierende Carbinolbase konnte mit einiger Schwierigkeit aus Benzol in kleinen und nicht ganz farblos erhältlichen Krystallen vom Schmp. 160° gewonnen werden. Sie ist in Alkohol, Aceton, Benzol gut löslich, wenig löslich in Äther und Benzin. Sie reagiert mit Baeyers Reagens.

0,0711 g gaben 0,2004 g CO_2 und 0,0531 g H_2O.
0,0129 g „ 1,108 ccm N bei 17° und 748 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{24}ON_2$:		Gefunden:
C	77	76,9 %
H	8,2	8,3 „
N	9,4	9,7 „

[1]) A. a. O.

p_2-Tetramethyldiamino-diphenyl-oxybenzyl-carbonium-perchlorat

0,7 g p_2-Tetramethyldiamino-diphenyl-styrol wurden in 10 ccm Eisessig gelöst, die Lösung mit 10 ccm Wasser verdünnt und im übrigen wie beim letzt beschriebenen Farbsalz durch Zusatz von Natriumnitrit und Überchlorsäurelösung das überchlorsaure Farbsalz ausgefällt. Es konnte aus Alkohol oder Eisessig in Form goldglänzender, schuppenförmiger Krystalle erhalten werden. Es löst sich in diesen Lösungsmitteln und in heißem Wasser mit tiefblauer, bei stärkerer Verdünnung etwas grünstichiger Farbe.

0,0560 g gaben 0,1292 g CO_2 und 0,0305 g H_2O.
0,1432 g „ 8,0 ccm N bei 27° und 746 mm.
0,0765 g „ 0,0229 g AgCl.

Berechnet für $C_{24}H_{27}O_5N_2Cl$:		Gefunden:
C	62,8	62,9 %
H	6,0	6,1 „
N	6,1	6,0 „
Cl	7,7	7,6 „

p_2-Tetramethyldiamino-diphenyl-phenylglykol

Die Carbinolbase schmolz aus Toluol umkrystallisiert bei 141°. Sie zeigt ähnliche Eigenschaften wie die oben beschriebene, unterscheidet sich aber von ihr durch ihre Indifferenz gegen Baeyers Reagens.

0,0726 g gaben 0,2046 g CO_2 und 0,0507 g H_2O.
0,0148 g „ 1,036 ccm N bei 15° und 730 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{28}O_2N_2$:		Gefunden:
C	76,5	76,8 %
H	7,5	7,6 „
N	7,5	7,8 „

Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

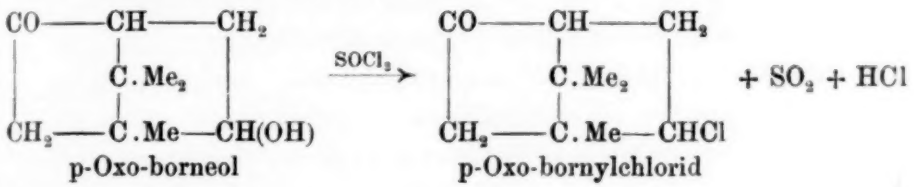
Über die Chromsäureoxydation des Bornylchlorids zu p-Oxo-bornylchlorid

Von

J. Bredt und P. Pinten

(Eingegangen am 30. September 1926)

Schon vor längerer Zeit ist die Bildung von p-Oxo-bornylchlorid durch Chlorierung des p-Oxo-borneols von Bredt und Goeb angestrebt worden[1]):



p-Oxo-borneol — p-Oxo-bornylchlorid

jedoch ohne Erfolg.

Sobald dann von J. Bredt[2]) und seinen Mitarbeitern gezeigt worden war, daß der Campher sich durch Oxydation mit Chromsäure zu p-Diketo-camphan (p-Oxo-campher), das Fenchon zu p-Diketo-fenchan (p-Oxo-fenchon) und das Camphenilon zu p-Diketo-camphenilan (p-Oxo-camphenilon) oxydieren läßt, führten wir auch die Oxydation des Bornylchlorids zu dem obigen p-Oxo-bornylchlorid in der gleichen Weise aus. Die Untersuchung ist niedergelegt in der Dr.-Ing.-Dissertation von P. Pinter, welche Nov. 1925 der Fakultät für Stoffwirtschaft an der Technischen Hochschule Aachen eingereicht wurde. Wir haben mit der Publikation gezögert, weil uns bisher kein optisch einheitliches Bornylchlorid für die Oxydation zur Verfügung stand, wir daher von uneinheitlichem Pinenhydrochlorid

[1]) Dies. Journ. [2] **101**, 273 (1921).
[2]) Dies. Journ. [2] **106**, 336 (1923).

ausgehen mußten. Nachdem mittlerweile aber dieselbe Oxydation des Pinenhydrochlorids auch von Y. Murayama und C. Arihara[1]) ausgeführt worden ist, sehen wir uns zur Veröffentlichung unserer bisherigen Resultate gezwungen, um uns das Recht der Weiterarbeit auf diesem Gebiete zu wahren.

Murayama und Arihara nehmen an, daß der von ihnen gewonnene Stoff eine Paraverbindung und damit ein Derivat des Epicamphers sei; sie schließen dies offenbar aus der Analogie mit unseren oben erwähnten Oxydationsprodukten, aber ohne irgendeinen direkten Beweis beizubringen. Wir hatten schon vor ihrer Veröffentlichung diesen Beweis durch Reduktion zum Epiborneol und dessen Rückoxydation zum Epicampher geführt. Gerade dieser Beweis wurde dadurch erschwert, daß das aus dem optisch uneinheitlichen Pinenhydrochlorid gewonnene p-Oxo-pinenhydrochlorid ebenfalls nicht optisch einheitlich war. Nur durch die jahrelange Beschäftigung mit Epicampher und seinen Derivaten und dadurch, daß wir das erforderliche Vergleichsmaterial in Händen hatten, war es möglich, diesen Beweis mit Sicherheit zu führen.

Die Oxydation des Pinenhydrochlorids wurde anfangs in der für Campher, Fenchon usw. beschriebenen Weise mit Chromsäure in Eisessiglösung ausgeführt. Im Laufe dieser Untersuchung machten wir die Beobachtung, daß Essigsäureanhydrid, als wasserentziehendes Mittel zugesetzt, die Heftigkeit der Oxydation stark fördert. Während sonst eine Erwärmung von außen notwendig ist, muß in diesem Falle gekühlt werden.

Versuche mit konzentrierter Schwefelsäure hatten dieselbe Wirkung, wie die mit Essigsäureanhydrid. Die Hoffnung auf eine Verbesserung der Ausbeute durch Verwendung von diesen wasserentziehenden Mitteln bei der Oxydation wurde nicht erfüllt. Eine mit Chromsäure–Eisessiglösung allein ausgeführte Oxydation von Bornylchlorid ergab keine wesentlich schlechtere Ausbeute. Andererseits lag aber nunmehr die Verwendbarkeit von Bichromaten und konzentrierter Schwefelsäure zur Oxydation in Eisessiglösung nahe.

---

[1]) Journ. Pharm. Soc. Japan 1926, Nr. 528, 14—16; Chem. Zentralbl. 1926, I, 3601.

Die hiermit angestellten Oxydationsversuche zeigten dann auch bei günstiger Anordnung der Verhältnisse eine annähernd gleich gute Ausbeute. Näheres hierüber ist im experimentellen Teil angegeben. Der Ersatz der teueren Chromsäure durch Bichromat bedeutet einen wesentlichen wirtschaftlichen Vorteil gegenüber der früheren Oxydationsmethode, zumal, wie aus allen Versuchen hervorgeht, stets ein großer Überschuß an Chromsäure verwendet werden muß. Die Chromsäuremenge soll wenigstens das Doppelte der zu oxydierenden Substanzmenge betragen. Die Frage nach einer annähernd quantitativen Durchführung der Oxydation ist noch nicht gelöst, vielmehr schwanken die Ausbeuten nach unseren zahlreichen Versuchen innerhalb weiter Grenzen — zwischen 10—30% —, welche abhängig sind von Temperatur, Konzentration und Einwirkungsdauer. Bei allen Versuchen hat sich gezeigt, daß stets ein großer Teil der Substanz vernichtet wird, selbst dann, wenn das Ausgangsmaterial noch bis zu 50% unverändert geblieben ist. Um die Beständigkeit des Oxydationsproduktes zu erproben, führten wir einige Oxydationen von diesem aus; p-Oxo-bornylchlorid wurde hierbei stark angegriffen und der angegriffene Teil vollkommen abgebaut.

Diese Versuche lassen vermuten, daß das Ausgangsmaterial erst zum p-Keton oxydiert wird und dann dieses, wenigstens teilweise, unter Ringsprengung den Abbau erleidet.

So liegen unseres Erachtens die Verhältnisse bei allen mit Chromsäure bisher oxydierten Campherprodukten. Eine bessere Ausbeute kann nur erreicht werden, wenn sich die Bedingungen so wählen lassen, daß das Oxydationsprodukt möglichst wenig, im Gegensatz zum Ausgangsmaterial angegriffen wird, was bestenfalls durch seine rechtzeitige Entfernung aus dem Reaktionsgemisch zu erreichen sein würde.

Die Reduktion des p-Oxo-bornylchlorids zu Epiborneol verläuft analog der des Bornylchlorids zu Camphan. In beiden Verbindungen ist das Chlor sehr fest gebunden; es bedarf zu seiner Entfernung und Ersetzung durch Wasserstoff einer energischen Behandlung mit Alkohol und Natrium. Der vorhandene Oxorest geht gleichzeitig in einen Oxyrest über. Für das Reduktionsprodukt wurde ein Schmelzpunkt von 181—182° gefunden, meist jedoch etwas tiefer, wahrscheinlich infolge der

optischen und stereochemischen Inhomogenität. Durch Oxydation geht das so gewonnene Epiborneol leicht in Epicampher über. Dieser schmilzt bei 175° (korr. 178—179°). Er bildet ein Semicarbazon vom Schmp. 236—237°, das unter gleichen Bedingungen etwa 10° tiefer schmilzt, als das des Camphers (Schmp. 248°).

Das Oxim schmilzt bei 103°, also 16° tiefer als das des Camphers.

Eine Unterscheidung des Epicamphers vom gewöhnlichen Campher läßt sich auf Grund ihrer Schmelzpunkte nicht machen. Deutliche Unterschiede hat man jedoch beim Semicarbazon und Oxim, ferner beim Epiborneol und dessen Phenylurethan (vgl. den experimentellen Teil).

Eine rasch auszuführende Probe zur Unterscheidung der beiden Campherarten wurde im Laufe der Arbeit gefunden. Eine Prise von Epicampher reizt stark zum Niesen, während Japancampher diese Wirkung nicht hervorruft. Versuche bei mehreren Personen verliefen alle mit gleichem Erfolg. Diese Reizwirkung kommt anscheinend allen Epiketonen zu. Wir stellten sie fest beim p-Oxo-camphenilon, p-Oxo-fenchon, p-Oxo-campher und p-Oxo-bornylchlorid, auch beim p-Oxo-borneol und p-Oxo-bornylacetat, die aber schwächer wirken.

Es sei noch erwähnt, daß der eine von uns in Gemeinschaft mit Herrn Dipl.-Ing. Becker das Camphan, den Grundkohlenwasserstoff der Campherreihe unmittelbar zu Epicampher oxydiert hat. Im Anschluß an vorliegende Untersuchung soll darüber später berichtet werden.

Experimenteller Teil

I. p-Oxo-bornylchlorid

Die Oxydation von Bornylchlorid wurde unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt, die des näheren in der folgenden Tabelle angegeben sind. Die Menge des zurückgewonnenen Ausgangsmaterials ist nicht angegeben, da es sich beim Trocknen des Semicarbazons vom Oxo-bornylchlorid stark verflüchtigte und deshalb doch nicht quantitativ zur Wägung gebracht werden konnte; jedoch darf man sie im Durchschnitt

	Bornylchlorid g	CrO_3 oder $K_2Cr_2O_7$ g	E = Essigsäure A = Essigsäureanhydrid S = konz. H_2SO_4 ccm	Zeit	Temp. °	Oxo-bornylchlorid über Semicarbazon gereinigt g	Oxo-bornylchlorid über Semicarbazon gereinigt %	Bemerkungen
1.	25 (−)	65 CrO_3	125 E	6 Stdn.	75	6,0	22	(−) = opt. Drehung
2.	47 (−)	58 CrO_3	250 E + 130 A	24 Stdn.	60	8,5	16,7	(+) = opt. Drehung
3.	50 (+)	80 „	250 „ + 80 „	24 „	40—100 100° am Schluß	6,0	11,1	
4.	50 (+)	50 CrO_3	250 E + 60 S	5 Stdn.	60	6,1	11,3	S in kleinen Portionen zugegeben
5.	50 „	134 „	350 „ + 100 „	5 „	65	17	31,5	S langsam zutropfen lassen
6.	55 „	130 „	300 „ + 75 „	2 „	70	18,0	30,3	„ „
7.	50 „	75 „	250 „ + 50 „	2 „	60—100	10	18,5	„ „
8.	44 „	105 „	300 „ + 75 „	2½ „	65	13	27,3	„ „
9.	50 (−)	90 „	250 „ + 75 „	1½ „	90	12	22,2	„ „
10.	25 „	65 „	125 „ + 50 „	3 „	70	5	18,5	„ „
11.	50 (−)	170 $K_2Cr_2O_7$	300 E + 110 S	4 Stdn.	75	9,0	16,6	40 g S gleich zugegeben, Rest zugetropft
12.	50 „	140 „	300 „ + 115 „	3 „	70—90	11,0	20,3	200 E + 40 S gleich zugegeben, Rest zugetropft
13.	50 „	170 „	250 „ + 120 „	3½ „	75	10,0	18,5	S langsam zugetropft
14.	50 „	175 „	300 „ + 200 „	4 „	75	9,0	16,6	„ „
15.	50 (−)	150 $K_2Cr_2O_7$	500 E + 75 S	3 Woch.	20	12,0	22,2	S am ersten Tage zugegeben
16.	40 (−)	80 CrO_3	200 E + 80 A	11 Woch.	20	4,4	10,1	

zu 50% annehmen. Bei Verwendung von größeren Mengen Chromsäure, wie bei den Versuchen 5. und 6., wobei auch die beste Ausbeute erhalten wurde, gewannen wir weniger Bornylchlorid zurück. Beim Arbeiten mit Kaliumchromat und Schwefelsäure sind die Ausbeuten etwas geringer, als mit freier Chromsäure. Da aber erstere Oxydationsweise den Vorzug der Billigkeit hat, sei sie näher beschrieben.

Es wurde in einem 2 Liter fassenden, dreifach tubulierten Wittschen Rundkolben das Bornylchlorid (50 g) in Eisessig (250—300 ccm) gelöst und das fein gepulverte Bichromat (170 g) zugegeben. Die konzentrierte Schwefelsäure (75—100 ccm) wurde während der Oxydation langsam zutropfen gelassen. Ein auf 60—70° reguliertes Wasserbad verhindert, daß die Reaktion zu heftig wird. Während der ganzen Versuchsdauer ist für kräftiges Rühren zu sorgen, um einen raschen Temperaturausgleich herzustellen und eine sonst leicht eintretende Klumpenbildung zu verhindern. Beim Arbeiten in der Kälte muß man die doppelte Menge Essigsäure zusetzen, weil sonst das Gemisch zu steif wird. Zwecks Gewinnung eines möglichst reinen Produktes und zur genauen Kontrolle der Ausbeuten wurde das Keton von dem noch beigemengten Ausgangsmaterial über das Semicarbazon gereinigt. Die Aufarbeitung des Oxydationsgemisches geschieht am zweckmäßigsten wie folgt:

Sofort nach Beendigung der Oxydation (an der stark grünen Färbung zu erkennen) wird durch das noch warme Gemisch Wasserdampf geblasen (läßt man erkalten, so setzt sich ein zäher Brei von Chromsulfat und Alaun ab, der mit Wasser, selbst bei starkem Rühren, nur langsam wieder in Lösung zu bringen ist). Es geht zunächst Essigsäure mit rasch zunehmenden Anteilen an Bornylchlorid über. Zuletzt und ziemlich langsam kommt in immer größerer Reinheit das Oxobornylchlorid. Durch fraktionierte Wasserdampfdestillation kann man ein für die Epiborneoldarstellung genügend reines Oxo-bornylchlorid gewinnen. Geringe im Rückstand bleibende Mengen wurden hierbei verworfen; ebenso wurde das im Destillat gelöste Keton nicht gewonnen, so daß die wirkliche Ausbeute an Keton noch um etliche Prozent besser sein dürfte, als angegeben. Das überdestillierte, abgenutschte Gemisch wird in Alkohol gelöst, mit gleichen Teilen Semicarbazidchlor-

hydrat und Kaliumacetat zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht und einige Stunden stehen gelassen. Alsdann bläst man die Hauptmenge des noch vorhandenen Bornylchlorids mit Wasserdampf ab. (Reste davon lassen sich nur schwer übertreiben, da sie von Semicarbazon eingeschlossen werden.) Der krümelige Rückstand wird auf einem Tonteller zur Trockene gebracht, zerkleinert und mit nicht zu viel Benzol ausgewaschen. Hierdurch geht das noch anhaftende Bornylchlorid in Lösung, während das reine Semicarbazon zurückbleibt. Nachdem man sich durch eine Probe mittels Wasserdampfdestillation von der vollkommenen Entfernung des Bornylchlorids überzeugt hat, setzt man Salzsäure zu und treibt das Oxo-bornylchlorid mit Wasserdampf ab. Das p-Oxo-bornylchlorid gleicht in seinem Aussehen dem Bornylchlorid und dem Campher, ist im Gegensatz zu diesen jedoch geruchlos. Der Schmelzpunkt der aktiven und fast racemischen Verbindung liegt bei 158° (korr. 161°); aus wenig Pentan krystallisiert es bei Eiskühlung farnkrautartig aus. In allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, geringe Mengen lösen sich auch in Wasser. (Über die optische Drehung vgl. die Tabelle am Schluß der Abhandlung.)

Ein Pinen $[\alpha]_D^{21} = +37{,}20°$ lieferte ein Bornylchlorid $[\alpha]_D^{21} = +26{,}86°$; aus diesem Bornylchlorid wurde erhalten

Oxo-bornylchlorid $[\alpha]_D^{25} = +70{,}66°$.

Bei der fraktionierten Krystallisation dieses Oxo-bornylchlorids aus Pentan krystallisiert zunächst die am stärksten aktive Komponente aus:

1. Fraktion aus Pentan $[\alpha]_D^{22} = +85{,}65°$
2. „ „ „ $[\alpha]_D^{22} = +43{,}71°$
3. „ „ „ $[\alpha]_D^{22} = +25{,}98°$.

Die optischen Bestimmungen wurden in äthylalkoholischer Lösung ausgeführt. Wie in der Einleitung angegeben, wird das Oxo-bornylchlorid von Chromsäure weiter angegriffen. Zwei dahingehende Versuche zeigten folgendes:

a) 3,05 g p-Oxo-bornylchlorid wurden in 30 ccm Eisessig mit 5 g Chromsäure und 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und einer Temperatur von etwa 90° ausgesetzt. Nach einer Stunde wurde das grüne Gemisch wie angegeben auf-

gearbeitet. An Oxo-bornylchlorid wurden zurückgewonnen 1,57 g = 51,4%.

Eine weitere Probe von 2,87 g Oxo-bornylchlorid wurde in 50 ccm Eisessig gelöst, mit 7,5 g Chromsäure versetzt und 4 Wochen lang sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war die Farbe noch stark braun. Es wurden 2,15 g = 75% Oxo-bornylchlorid zurückgewonnen.

II. Semicarbazon des Oxo-bornylchlorids

Wie bereits erwähnt, wurde das Semicarbazon aus dem mit Wasserdampf abgeblasenen Gemisch von Bornylchlorid und seinem Keton durch Kochen mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat in alkoholischer Lösung dargestellt. Aus Äthyl- und besonders Methylalkohol läßt es sich nur schwer umkrystallisieren, da es darin zu wenig löslich ist. Dagegen gelingt die Krystallisation sehr gut aus mit Wasser verdünntem Eisessig.

Der Schmelzpunkt der Semicarbazone aus stark optisch aktivem Ausgangsmaterial liegt bei 259° (unter geringer Zersetzung). Das Semicarbazon aus dem schwach links drehenden Keton (vgl. die nachfolgende Tabelle) schmilzt bei 250—251°.

Eine Mikro-stickstoffbestimmung[1]) ergab aus:

4,935 mg = 0,768 ccm N bei 26° und 749,5 mm.

Gef. f. $C_{11}H_{18}ON_3Cl$: N = 17,26 (+ 0,27) %

III. Reduktion des p-Oxo-bornylchlorids zu Epiborneol

Um das Chlor im Oxo-bornylchlorid durch Wasserstoff zu ersetzen, wurden verschiedene Methoden ausprobiert. Versuche mit Essigsäure und Zinkstaub verliefen resultatlos, ebensowenig führte eine elektrolytische Reduktion und eine solche mit Kaliumamalgam zum Ziel. Dagegen gelingt die Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung. Nach Semmler[2]) verwendet man für die Reduktion des Bornylchlorids zu Camphan ziemlich viel Alkohol, in unserem Fall hat es sich vorteilhafter erwiesen, wenig Alkohol zu nehmen, um mit der Temperatur höher gehen zu können. Man arbeitet

[1]) Ausgeführt von M. Bredt-Savelsberg.

[2]) Ber. 33, 777 (1900).

am besten wie folgt: 10 g Oxo-bornylchlorid werden in einem mit Kühler versehenen Rundkolben in etwa 50 ccm Äthylalkohol gelöst und 20 g Natrium hinzugegeben. Dann läßt man durch einen Tropftrichter auf das inzwischen geschmolzene Natrium so viel weiteren Alkohol zutropfen, daß es möglichst vollständig gelöst ist; mit einer kleinen Flamme hält man das Gemisch auf der erforderlichen Temperatur und schüttelt häufig um. Etwa unverändert gebliebenes Natrium zerstört man durch Eiszusatz. Da bei einmaliger Reduktion das Chlor in den seltensten Fällen vollkommen entfernt ist, destilliert man den Alkohol ab, nutscht das mit Wasser abgeschiedene Produkt entweder ab, oder äthert es aus und wiederholt dann die Reduktion. Die nur teilweise reduzierte Verbindung macht sich durch einen starken Terpengeruch bemerkbar, der möglicherweise vom p-Oxy-bornylchlorid herrührt. Meist wird eine dritte Reduktion nicht mehr nötig sein.

Das Epiborneol wird mit Wasserdämpfen übergetrieben. Der Alkohol, der nur wenig Epiborneol mitreißt, wird für sich aufgefangen und findet nach der Regenerierung für eine neue Reduktion Verwendung. Um die im wäßrigen Destillat gelöste Menge nicht zu verlieren, wird ausgesalzen und ausgeäthert. Der Schmelzpunkt des übergetriebenen und auf Ton getrockneten Epiborneols liegt meist bei 175—176°; destilliert und dann aus Pentan umkrystallisiert, schmilzt es bei 181—182°. Es krystallisiert aus Pentan in langen, durchsichtigen Nadeln.

0,3137 g gaben 0,894 g CO_2 und 0,3263 g H_2O.

Gef. f. $C_{10}H_{18}O$: C = 77,92 (− 0,10)% H = 11,69 (+ 0,05)%

Das erhaltene Epiborneol hat dieselben Eigenschaften, wie das seinerzeit von Bredt und Perkin[1]) entdeckte und beschriebene Epiborneol. Es siedet bei 213° und bildet mit Natrium in indifferenten Lösungsmitteln (am besten in Xylol bei etwa 130°) eine Natriumverbindung, die durch Einleiten von CO_2 in epiborneol-kohlensaures Natrium, die durch Zugabe von CS_2 in epiborneol-xanthogensaures Natrium übergeführt wird. Die Phenylurethanbildung nach der Vorschrift von Bredt und Perkin durch Lösen des Epiborneols in Pentan und Zugabe von Phenylisocyanat erfolgt nur äußerst träge,

[1]) Dies. Journ. [2] 89, 254 (1914).

sie nimmt mehrere Wochen in Anspruch. Das Urethan schmolz roh bei 82—83°, aus Pentan umkrystallisiert bei 82° (Bredt und Perkin geben 82° an).

Das Phenylurethan des gewöhnlichen Borneols entsteht auf dieselbe Weise, aber viel leichter; es schmilzt bei 139°.

IV. Darstellung von Epibornylacetat

Epiborneol $[\alpha]_D^{17} = +11{,}12°$ wurde mit der doppelten molekularen Menge Essigsäure-anhydrid zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Bei der Vakuumdestillation ging nach Entfernung der Essigsäure und des Essigsäure-anhydrids das Epibornylacetat bei $106—108°_{14,5}$ als Öl über. Bei nochmaliger Destillation siedete es konstant bei $114°_{19}$. Selbst beim Abkühlen bis $-15°$ war es nicht zum Erstarren zu bringen.

0,1735 g gaben 0,4667 g CO_2 und 0,1594 g H_2O.

Gef. f. $C_{12}H_{20}O_2$: C = 73,47 (− 0,11)% H = 10,20 (+ 0,08)%

Der Geruch des Epibornyl-acetats erinnert an den des Bornyl-acetats, ist jedoch schwächer. Das spezifische Gewicht nähert sich sehr dem des Bornyl-acetats:

$$\text{Epibornyl-acetat} = d\,\frac{14}{4} = 0{,}988$$

$$\text{Bornyl-acetat} \quad = d\,\frac{16}{4} = 0{,}991\,.$$

Die spezifische Drehung betrug $[\alpha]_D^{16} = +15{,}63°$, sie ist also etwas stärker als die des Epiborneols, von dem wir ausgingen. Die Verseifung des Epibornyl-acetats erfolgt schwieriger als die des Bornyl-acetats.

Zu 5 g Epibornyl-acetat gibt man eine Lösung von 15 g KOH in 50 g Wasser und setzt so viel Alkohol zu, bis in der Wärme das Acetat gelöst ist. Nach 2—3 stündigem Kochen treibt man den Alkohol ab und extrahiert den Rückstand mit Äther. Eine aus Pentan umkrystallisierte Probe des so gewonnenen Epiborneols zeigte den Schmp. 176°.

V. Oxydation von Epiborneol zu Epicampher

5 g Epiborneol wurden in 50 ccm verdünnter Essigsäure gelöst und unter Kühlung mit 3 g Chromsäure versetzt. Nach etwa 20 Minuten langem Erwärmen im kochenden Wasserbade

wurde mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Der nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Epicampher schmolz bei 170°; nach dem Umkrystallisieren aus Pentan bei 174 bis 175° (korr. 178—179°). Der Siedepunkt lag bei 212—213°.

Da, wie bereits in der Einleitung bemerkt, als Ausgangsmaterialien Pinene verschiedener optischer Aktivität dienten, so sei die optische Drehung der daraus gewonnenen, in dieser Abhandlung beschriebenen Produkte in nachfolgender Zusammenstellung angegeben:

Pinen α_D	Bornylchlorid α_D	Oxo-bornylchlorid α_D	Epiborneol α_D	Epicampher α_D
− 24,69°	− 19,7°	− 46,33°	+ 11,12°	− 14,35°
− 3,53	− 6,7	− 15,62	+ 2,69	− 7,80
+ 37,20	+ 26,8	+ 70,66	− 2,64	+ 23,10

Das Epicampher-semicarbazon, hergestellt nach früheren Angaben, krystallisiert in flachen Nadeln. Es wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert, Schmp. 236—237°.

0,0587 g gaben 10,3 ccm N bei 15,5° und 742,5 mm.

Gef. f. $C_{11}H_{19}ON_3$: N = 20,10 (+ 0,20)%

Da der Schmelzpunkt der Semicarbazone je nach der Schnelligkeit des Erhitzens stark schwankt, wurde Campher-semicarbazon als Vergleichssubstanz am selben Thermometer verwendet:

d-Campher-semicarbazon Schmp. 248° } Gemisch gleicher Teile
l-Epicampher-semicarbazon „ 236° } Schmp. 233°

Die Oximbildung erfolgt am besten nach der Vorschrift von Bredt und Perkin. Das Oxim krystallisiert in flachen Nadeln vom Schmp. 103°.

Der hierdurch erschlossene Weg vom Pinen zum Epicampher ist nicht weiter und weniger umständlich als der vom Pinen zum (d + l)-Japancampher. Leider läßt die Ausbeute an Epicampher noch zu wünschen übrig.

Mitteilung aus dem Staatl. Institut für Naphthaforschung Moskau

Über die „Sauerstoffzahlenmethode" und ihrer Verwendung für die Untersuchung der Naphthaprodukte

Von

S. Nametkin und **Lydia Abakumovsky**

(Eingegangen am 26. September 1926)

I.

Bereits vor 17 Jahren hat N. Prileschaeff gefunden[1]), daß Äther- oder Chloroformlösungen des Benzoyl-hydroperoxyds schon in der Kälte mit den Kohlenwasserstoffen, die eine doppelte Bindung enthalten, reagieren, und daß dabei die zugehörigen Oxyde entstehen. Neuerdings haben S. Nametkin und Lydia Brüssoff festgestellt[2]), daß diese Reaktion mit einigem Überschuß an Benzoyl-hydroperoxyd bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Menthen, Limonen, α-Methylcamphen usw., quantitativ verläuft, und daß diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe verwertbar ist. Diese Ergebnisse stehen in vollem Einklange mit den Angaben von H. Meerwein[3]), der seine Versuche zur analytischen Anwendung von Benzoyl-hydroperoxyd in der Terpenreihe schon seit Jahren[4]) mit bestem Erfolge durchgeführt hat.

Die quantitative Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe wird in folgender Weise ausgeführt. In einem Erlenmeyer-Kolben mit eingeschliffenem Stopfen wägt man

---

[1]) Ber. **42**, 4811 (1909); Journ. russ. phys.-chem. Ges. **42**, 1387 (1910); **43**, 609 (1911); **44**, 613 (1912).

[2]) Dies. Journ. [2] **112**, 170 (1926).

[3]) Dies. Journ. [2] **113**, 9 (1926).

[4]) Vgl. Ann. Chem. **435**, 188 f. (1924).

eine geeignete Quantität (0,1—0,3 g) Kohlenwasserstoff genau ab und gibt eine Chloroformlösung von Benzoyl-hydroperoxyd hinzu, die 0,4—0,5 % aktiven Sauerstoff enthält und so bemessen ist, daß wenigstens doppelt soviel Benzoyl-hydroperoxyd vorhanden ist, als die Theorie verlangt. Man läßt den Kolben 2 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen, fügt dann die Lösungen von Kaliumjodid und Schwefelsäure hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n-Thiosulfat. Beim Einhalten der gleichen Versuchsbedingungen liegen die Resultate zweier solcher paralleler Bestimmungen gewöhnlich nicht mehr als um 0,5—1 % auseinander.

Es sei erwähnt, daß die tricyclischen Kohlenwasserstoffe, wie Tricyclen und Cyclofenchen, die den bicyclischen Terpenen (Camphen, Fenchen usw.) isomer sind, unter den oben angeführten Bedingungen mit Benzoyl-hydroperoxyd gar nicht reagieren. Auch aromatische Kohlenwasserstoffe bleiben gegen Benzoyl-hydroperoxyd ganz beständig, so daß einige Autoren[1]) diese Kohlenwasserstoffe (wie Toluol) als Lösungsmittel für Benzoyl-hydroperoxyd zu verwenden empfehlen. Ein besonderer Versuch zeigte uns auch, daß ein Gemisch eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs mit einem gesättigten durch Benzoyl-hydroperoxyd (im Gegensatz zu Permanganat)[2]) ganz normal oxydiert wird: auch hier verläuft die Oxydation des ungesättigten Kohlenwasserstoffs quantitativ, während der gesättigte Kohlenwasserstoff unangegriffen bleibt, sogar bei einem Überschuß an Oxydationsmittel.

Diese Ergebnisse veranlaßten uns, die angeführte Methode zur Untersuchung auch bei weit komplizierteren Gemischen, die wie Naphtha und Naphthaprodukte ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, zu verwenden.

Wenn nun auch die Untersuchungsmethode bei Naphthaprodukten dieselbe bleiben kann, wie bei unseren oben angeführten Untersuchungen, so muß doch die Wiedergabe der erhaltenen Resultate hier eine ganz andere sein, da zur Bestimmung des Prozentgehaltes an ungesättigten Kohlenwasserstoffen in den Naphthaprodukten eine wichtige Bestimmungs-

[1]) Vgl. Levy u. Lagrave, Bull. soc. chim. [4] **37**, 1597 (1925).

[2]) Vgl. N. Zelinsky u. S. Nametkin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 959 (1905); N. Kischner, ebenda **44**, 1748 (1912); **45**, 1788 (1913).

größe fehlt, nämlich das Molekulargewicht der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Man drückt daher die Resultate der Bestimmung der ungesättigten Verbindungen durch Benzoyl-hydroperoxyd analog aus wie bei der Jodzahlmethode; das heißt, die Resultate geben nur die Quantität des aktiven Sauerstoffs des Benzoyl-hydroperoxyds an, die für die Oxydation einer bestimmten Menge, z. B. von 100 g Substanz, nötig ist. Diese Menge soll Sauerstoffzahl der geprüften Substanz genannt werden; eine Zahl, die dann nicht nur die Oxydierbarkeit, sondern auch den Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen angibt.

Diese neue Methode der Bestimmung der ungesättigten Bestandteile möchten wir Sauerstoffzahlmethode nennen.

Es ist selbstverständlich, daß man die Sauerstoffzahlen (O.-Z.), wie die Jodzahlen (J.-Z.) zur Charakterisierung der ungesättigten Bestandteile nicht nur der Gemische, sondern auch der einheitlichen Substanzen gebrauchen kann. Verwendet man sie, z. B. für Menthen und Limonen, so erhält man nach den Angaben von S. Nametkin und L. Brüssoff (a. a. O.) folgende Sauerstoffzahlen:

	Berechnet:	Gefunden:	
Menthen, $C_{10}H_{18}$ . . .	11,59	11,58	11,49 %
Limonen, $C_{10}H_{16}$ . . .	23,53	23,50	23,64 „

II.

Bevor wir zur Behandlung der Resultate übergehen, die sich aus der Anwendung der Sauerstoffzahlmethode für die Untersuchung der Naphthaprodukte ergeben, wollen wir auf einige Details der Verwendung des Benzoyl-hydroperoxyds zur Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe eingehen.

Von den verschiedenen Arten von Lösungen des Benzoyl-hydroperoxyds läßt sich die in Chloroform am genauesten titrieren und eignet sich daher auch am besten für die Bestimmung der Sauerstoffzahl. Man darf jedoch nicht außer acht lassen, daß diese Lösungen beim Aufbewahren sich merklich zersetzen, wodurch die Methode der Bestimmung der Sauerstoffzahl notwendigerweise einige Komplikationen erfährt.

Nach N. Prileschaeffs Angaben zersetzen sich bei 25° C in etwa halbnormaler Chloroformlösung ungefähr 7—8 % des

Benzoyl-hydroperoxyds in 24 Stunden und bis 17% in dreimal 24 Stunden usw. Daher muß man die Aufbewahrung der Hydroperoxydlösungen, sowie ihre Verwendung zur Oxydation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen bei möglichst niedriger Temperatur vornehmen; dabei ist aber eine allzu energische Abkühlung zu vermeiden, weil sonst die Reaktionsgeschwindigkeit zu sehr verringert werden würde.

Unsere Versuche führen wir gewöhnlich bei 9—12° C durch. In der Tabelle 1 sind die Änderungen in der Titration frisch zubereiteter Chloroform–Hydroperoxydlösung während zweier Wochen bei 9—10° eingetragen.

Titer des Benzoyl-hydroperoxyds in ccm der zehntelnormalen Thiosulfatlösung

Tabelle 1

20./III.	24./III.	27./III.	3./IV.
55 ccm	49,23 ccm	49 ccm	48,67 ccm

Hieraus ist zu ersehen, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des Hydroperoxyds bei 9—10° schon 4 Tage nach Zubereitung der Lösung äußerst geringfügig wird (etwa 0,5% für dreimal 24 Stunden); andererseits ist es klar, daß bei genauen Untersuchungen auch eine derartige Zersetzung nicht vernachlässigt werden darf. Es muß daher gleichzeitig mit Versuchen des quantitativen Verlaufes der Oxydation der zu untersuchenden Substanzen auch ein Leerversuch vorgenommen werden.

Auch soll die genaue Titration des Benzoyl-hydroperoxyds nicht am Anfange der betreffenden Versuchsreihe ausgeführt werden, sondern nach Beendigung dieser Versuche, d. h. gleichzeitig mit dem Titrieren der Hydroperoxydmengen, die an dem Oxydationsvorgange nicht teilgenommen haben. Diese Methode gründet sich demnach an die Annahme, daß kleine Mengen eines beliebigen Kohlenwasserstoffs (2—3%) auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Benzoyl-hydroperoxyd–Chloroformlösung keinen merklichen katalytischen Einfluß ausüben. Aus den oben angeführten Versuchen zur quantitativen Oxydation des Menthens, Limonens und anderer Kohlenwasserstoffe ergibt sich, daß diese Annahme zulässig ist.

Die Stärke der Hydroperoxydlösungen, die wir für die Bestimmung der Sauerstoffzahlen verwenden, entspricht 0,4- bis

0,5-normal. Abgesehen von einigen rein praktischen Unannehmlichkeiten, die sich bei der Titration allzu starker Hydroperoxydlösungen durch Thiosulfat ergeben, sprechen auch folgende Gründe für die erwähnten Konzentrationen.

Die Zersetzung des Benzoyl-hydroperoxyds ist nach N. Prileschaeff eine Reaktion erster Ordnung, daher muß die Zersetzungsgeschwindigkeit seiner Lösungen proportional ihrer Konzentration sein. Je schwächer also die zur Verwendung gelangende Lösung ist, um so geringfügiger wird die unvermeidliche Korrektion sein. Ferner sind starke Lösungen des Hydroperoxyds ohne Zweifel starke Oxydationsmittel, die bei längerer Dauer auch auf einige gesättigte Verbindungen oxydierend einwirken können. So beobachtete N. Prileschaeff z. B. in einer Äther–Hydroperoxydlösung, die längere Zeit aufbewahrt wurde, das Auftreten von Säuren, wie Essigsäure und wahrscheinlich auch Ameisensäure. Selbstverständlich wird diese Fehlerquelle bei Verwendung schwacher Lösungen unverhältnismäßig geringfügiger. Andererseits aber würde die Verwendung allzu verdünnter Lösungen unvorteilhaft auf die Genauigkeit der Versuche einwirken, da die Geschwindigkeit der Oxydationswirkung der Hydroperoxydlösungen auf die ungesättigten Verbindungen bei der Verdünnung sich in unerwünschtem Maße erniedrigen würde.

In engem Zusammenhang mit der Frage der günstigsten Konzentration des Hydroperoxyds steht auch eine andere wichtige Bedingung der Bestimmungsmethode der Sauerstoffzahlen, und zwar die Notwendigkeit des Vorhandenseins eines beträchtlichen Überschusses an Hydroperoxyd über die theoretisch nötige Menge. Das ergibt sich schon daraus, daß beim Fehlen eines Überschusses an Oxydationsmittel dessen Konzentration und damit die Oxydationsgeschwindigkeit sehr bald stark herabsinkt — ein Umstand, der bei einer quantitativen Bestimmung durchaus unzulässig ist.

Außerdem gibt es noch eine Reihe von anderen Gründen, die das Vorhandensein eines beträchtlichen Überschusses an Hydroperoxyd auch erfordern. Wie schon erwähnt, verhält sich die Zersetzungsgeschwindigkeit des Hydroperoxyds proportional zu seiner Konzentration, und letztere ergibt sich bei dem Leerversuch immer höher, als bei den Versuchen mit

Naphthaprodukten. Es ist klar, daß die Menge des Hydroperoxyds, die sich beim Leerversuch zersetzt, immer etwas größer sein muß, als im zweiten Falle. Demnach müssen auch die wahren Titer des Hydroperoxyds, also auch die wahren Sauerstoffzahlen, immer um etwas höher sein, als die durch unsere Versuche ermittelten Werte. Je weniger nun die Konzentration des Hydroperoxyds durch die Oxydationsreaktion verändert wird — mit anderen Worten: je größer der Überschuß an Hydroperoxyd oder je geringer die abgewogene Menge der Substanz ist —, um so geringer ist auch die erwähnte Fehlerquelle, also um so mehr nähern sich die ermittelten Werte den wahren Sauerstoffzahlen.

Wir erwähnten soeben den Einfluß, den bei der Bestimmung der Sauerstoffzahl die Größe der abgewogenen Menge des zu oxydierenden Stoffes ausübt. Dieser Faktor kann aber auch noch in einer anderen Beziehung von merklichem Einfluß sein. Dadurch, daß wir bei unseren Versuchen im ganzen nur 10 ccm Hydroperoxydlösung verwenden, werden allzu große Mengen eines, wenn auch schwach oxydierbaren Stoffes, indem sie die Hydroperoxydlösung verdünnen, die Konzentration derselben merklich verringern und infolgedessen auch ihre Zersetzungsgeschwindigkeit herabsetzen. Notwendig müßte auch dieser Umstand mehr oder weniger stark die ermittelten Werte der Sauerstoffzahlen herabsetzen. Es stellte sich jedoch bei unseren zahlreichen Beobachtungen heraus, daß Mengen von 0,2—0,3 g, sogar 0,4 g schwach- oder gar nicht oxydierbarer Stoffe von keinem merklichen Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Hydroperoxyds waren, falls die oben angegebenen Versuchsbedingungen eingehalten wurden.

Bei allen unseren systematischen Versuchen waren wir bestrebt, die Größe der abgewogenen Mengen derart zu wählen, daß die Menge des in Reaktion tretenden Hydroperoxyds etwa ein Drittel der gesamten Hydroperoxydmenge nicht überschreitet. Die Rechtfertigung dieser willkürlichen Maßnahme erhellt daraus, daß der angegebene Überschuß an Oxydationsmittel vollkommen genügte, um bei recht verschiedenen Konzentrationen der verwendeten Hydroperoxydlösungen, ja sogar bei beträchtlichen Unterschieden in den abgewogenen Mengen übereinstimmende Resultate zu erhalten.

Eine weitere wichtige Bedingung für die Bestimmung der Sauerstoffzahlen ist die Festlegung der Zeitdauer, die genügend und die erforderlich ist, um die quantitative Oxydation ungesättigter Verbindungen unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen durchführen zu können.

Schon die Versuche mit einheitlichen Kohlenwasserstoffen, die im Abschnitt I dieser Abhandlung erwähnt wurden, ergaben, daß zur quantitativen Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe eine ziemlich lange Zeit erforderlich ist: zweimal 24 Stunden, da die Reaktion in einem Tage (bei 9—10° im Dunkeln) nicht zu Ende geht. Die Versuche mit verschiedenen Naphthaprodukten bestätigten diese Beobachtung vollkommen. Es ergab sich, daß die Sauerstoffzahlen bei der Titrierung der untersuchten Muster, auch wenn sie nur geringe Mengen ungesättigter Verbindungen enthielten, nach 24 Stunden viel zu niedrige waren. So fanden wir z. B. bei der Bestimmung der Sauerstoffzahlen zweier Muster von Kerosin (Nr. 1 und 2) und einer Art Turbinenöl (Nr. 3), wobei bei der einen Hälfte der Versuche die Oxydation 24 Stunden lang, der anderen Hälfte 48 Stunden lang dauerte, die folgenden Werte:

Tabelle 2

Nr.	Sauerstoffzahlen	
	nach 24 Stunden	nach 48 Stunden
1	0,61; 0,63	0,88; 0,90
2	1,56; 1,58	1,77; 1,77
3	0,89; 0,88	0,98; 1,00

Völlig andere Resultate erhält man, wenn man die Titration nicht nach zwei, sondern nach drei Tagen ausführt. Als Beispiel führen wir in Tabelle 3 die Resultate an, die sich bei der Bestimmung der Sauerstoffzahlen zweier Benzinarten nach 2 mal und 3 mal 24 Stunden ergaben.

Tabelle 3

Nr.	Sauerstoffzahlen	
	nach 48 Stunden	nach 72 Stunden
1	2,73	2,50
2	3,03	2,60

Man ersieht, daß die Sauerstoffzahlen bei Verlängerung der Einwirkungsdauer über 48 Stunden hinaus sich nicht nur nicht vergrößern, sondern eine ausgesprochene Tendenz zur Verminderung aufweisen. Dies Resultat ist in zweierlei Richtungen von Bedeutung. Es deutet vor allem darauf hin, daß die Oxydation der benutzten Stoffe, trotz der beträchtlichen Mengen von ungesättigten Verbindungen die sie enthalten, schon während der ersten 40—48 Stunden vollkommen beendet wird. Andererseits ist die auf den ersten Blick befremdliche Verminderung der Sauerstoffzahlen ohne Zweifel so zu erklären, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des Hydroperoxyds bei dem Leerversuch an dem dritten Tage beträchtlich höher wird, als die bei dem Versuche mit oxydiertem Stoffe nach den ersten beiden Tagen; wie wir bereits oben erwähnten, führt dieser Umstand unvermeidlich zu einer Verminderung der Sauerstoffzahlen.

Schließlich möchten wir noch erwähnen, daß man die frisch zubereitete Benzoyl-hydroperoxydlösung immer erst einige Tage hindurch abstehen lassen muß. Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, daß sich der Titer der Chloroform–Hydroperoxydlösung während der ersten 2–3 Tage auch bei 9—10° bedeutend schneller verändert als an den folgenden Tagen. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich in den geringen Mengen fremder Beimischungen (Spuren von Spiritus, Äther usw.) zu suchen, die bei der Darstellung des Hydroperoxyds hineingelangt oder in dem Chloroform enthalten sind. Während der ersten 2—3 Tage oxydieren sich diese Beimengungen und wenn sich dann der langsame und gleichmäßige Veränderungsvorgang des Hydroperoxyds schon eingestellt hat, kann die Lösung für quantitative Bestimmungen benutzt werden.

Ziehen wir aus diesen Darlegungen die wesentlichen Ergebnisse kurz zusammen, so ergeben sich folgende Grundbedingungen für die Bestimmung der Sauerstoffzahlen:

1. Um den genauen Titer des Hydroperoxyds festzustellen, muß bei einer jeder Versuchsserie ein Leerversuch angestellt werden.

2. Man verwende eine ungefähr halbnormale Chloroformlösung von Benzoyl-hydroperoxyd, und zwar 10 ccm für jeden Versuch.

3. Die Mengen der zu untersuchenden Stoffe soll 0,3 bis 0,4 g nicht überschreiten; falls sie bedeutende Mengen an ungesättigten Verbindungen enthalten, verringere man sie so weit, daß an dem Oxydationsvorgang nicht mehr als ein Drittel des Benzoyl-hydroperoxyds teilnimmt.

4. Die Temperatur während der Versuche soll zwischen 9—12° C liegen.

5. Dauer der Versuche im Dunkeln 40—48 Stunden.

6. Die frischzubereitete Hydroperoxydlösung soll 1—2 Tage abstehen gelassen werden, ehe sie zur Bestimmung der Sauerstoffzahlen verwendet wird.

III.

Die Versuche der Bestimmung der Sauerstoffzahlen von einheitlichen Kohlenwasserstoffen ergaben zwar vollkommen befriedigende Resultate; nichtsdestoweniger erschien es uns für notwendig und von großem Interesse — in Anbetracht der außerordentlichen Kompliziertheit in der Zusammensetzung der verschiedenen Naphthaprodukte —, die Resultate der Sauerstoffzahlmethode für die Bestimmung der Ungesättigtheit der Naphthaprodukte mit den Ergebnissen einer anderen Methode, und zwar mit den der Jodzahlenmethode zu vergleichen.

Nun lassen sich zwar die nach beiden Verfahren in üblicher Weise berechneten „Zahlen" nicht ohne weiteres miteinander vergleichen; man braucht aber nur die Sauerstoffzahlen durch das Atomgewicht des Sauerstoffs (16) und ebenso die Jodzahlen durch das doppelte Atomgewicht des Jodes (254) zu dividieren, um Werte zu erhalten, die nicht nur die Gewichtsmengen des Jodes oder Sauerstoffs angeben, die mit 100 g der Substanz in eine Verbindung eingehen können, sondern die gleichen Mengen für die Jodzahlen in Grammmolekülverhältnissen und für die Sauerstoffzahlen in Grammatomverhältnissen ausdrücken. Wenn man dann diese Zahlen zur Vermeidung von zu kleinen Dezimalbrüchen noch mit 100 multipliziert, erhält man vergleichbare Werte, die wir als „Ungesättigtheitskoeffizienten", bestimmt nach der Jod- oder Sauerstoffzahlenmethode bezeichnen wollen.

In den folgenden Tabellen sind die Ungesättigtheits-

koeffizienten in den beiden letzten Rubriken angeführt. Sie ermöglichen die Resultate der Bestimmung der Ungesättigtheit von verschiedenen Naphthaprodukten auf Grund der beiden verschiedenen Bestimmungsmethoden miteinander zu vergleichen. Die Tabellen enthalten außerdem noch einige Angaben, die zur allgemeinen Charakterisierung der untersuchten Naphthaprodukte dienen. Letztere werden in die üblichen Gruppen eingeteilt:

Benzine (Tabelle 4),
Kerosine (Tabelle 5),
Schmieröle (Tabelle 6—8).

Benzine

Die Bestimmung der Sauerstoffzahlen der Benzine dürfte gegenwärtig vom größten Interesse sein, da infolge der Knappheit an natürlichem Benzin, diesem meistens sogenanntes Krackbenzin zugemischt wird, so daß die auf dem Weltmarkte erscheinenden Handelsbenzine immer mehr oder minder große Mengen an ungesättigten Verbindungen enthalten. Wir haben die Sauerstoffzahlen von vier amerikanischen Benzinarten (Motor-Gasolin) verschiedener Herkunft festgestellt, ferner die eines Bakuer Benzins II. Klasse und einer Art Krackbenzin, das wir aus der Krackanlage des Institutes für Naphthaforschung in Kuskovo erhalten haben. Angaben über diese Benzine sind in Tabelle 4 enthalten.

Aus der Tabelle 4 ist zu ersehen, daß in einigen Fällen, wie bei Nr. 1, 2, 6, die Ungesättigtheitskoeffizienten, die nach beiden Methoden erhalten wurden, ziemlich übereinstimmen. In den übrigen Fällen (Nr. 3, 4, 5) ist eine Abweichung zu bemerken und zwar ergeben sich die Ungesättigtheitskoeffizienten nach der Sauerstoffmethode etwas höher, als die nach der Jodzahlmethode. Eine ähnliche Abweichung tritt auch bei einigen Kerosinen und Schmierölen zutage, vor allem dann, wenn die entsprechenden Naphthaprodukte nicht besonders gut gereinigt worden sind. Wir kommen später darauf noch einmal zurück und werden auch den Grund dieses Verhaltens eingehender besprechen.

Es sei erwähnt, daß die Ungesättigtheitskoeffizienten der Benzine auch noch in anderer Weise ausgewertet werden

Tabelle 4

Nr.	Benennung	$d_{15^0}^{15^0}$	Siedegrenzen in °	J-Z.	O-Z	Ungesätt. Koeff.	
						100 J-Z. / 254	100.O. / 16
1	Benzin II. Klasse (Baku)	0,759	86—203	3,28	0,16 0,20	1,2	1,1
2	Krackbenzin (Kuskovo)	0,743	68—210	148,0	8,43 8,53	58,2	53,0
3	Mot.-Gasolin Standard Oil Co.	0,741	48—220	18,8	1,53 1,51	7,4	9,5
4	Mot.-Gasolin Tide Water Oil Co.	0,752	57,5—218	20,1	1,46 1,49	7,9	9,1
5	Mot.-Gasolin Sinclair Ref. Co.	0,752	46,5—221	34,0	2,73 2,77	13,4	17,2
6	Mot.-Gasolin Texas Co.	0,751	40,5—223,5	50,5	3,02 3,04	19,9	18,9

können. Nimmt man das mittlere Molekulargewicht der im Benzin vorhandenen ungesättigten Verbindungen gleich 100 an, was angenähert dem mittleren Molekulargewichte der gesättigten Verbindungen des Benzins entspricht, so kann man die Werte der beiden letzten Rubriken als die angenäherten Prozentgehalte der untersuchten Benzinarten an ungesättigten Verbindungen betrachten, d. h. sie geben gerade die Werte an, die in praktischer Beziehung am meisten von Interesse sind.

Wie zu erwarten war, ergab sich, daß in dem Bakuer Benzin die geringsten Mengen (etwa 1 %), in dem Crackingbenzin dagegen die weitaus größten Mengen an ungesättigten Verbindungen enthalten sind (etwas über 50 %). Die amerikanischen Benzinarten variieren, nach ihren Sauerstoffzahlen beurteilt, in ihrem Gehalt an ungesättigten Verbindungen zwischen 10—19 %; das weist auf die Zumischung von 25 bis 65 % Krackbenzin zum amerikanischen natürlichen Benzin hin.

Kerosine (Leuchtpetroleum)

Obwohl der Gehalt an ungesättigten Verbindungen in den Kerosinen im allgemeinen nicht sehr hoch ist, schien es uns

doch von Interesse, ebenso wie bei den Benzinen, die Sauerstoff- und Jodzahlen nebeneinander anzuführen; schon um den Vergleich für die Bewertung nach beiden Methoden erhaltenen Resultate ziehen zu können.

In der Tabelle 5 sind vier Kerosinarten angeführt, zwei Fabrikate der Sovjet-Union und zwei amerikanischer Herkunft. Da das mittlere Molekulargewicht der Kohlenwasserstoffe der Kerosine bedeutend höher als 100 ist, und zu etwa 150 angenommen werden kann, müssen die Werte der beiden letzten Rubriken, wenn auch nur angenäherte, aber doch miteinander vergleichbare Werte der Prozentgehalte an ungesättigten Verbindungen in den Kerosinen zu ermitteln, anderthalbfach größer genommen werden.

Tabelle 5

Nr.	Benennnng	$d_{15^\circ}^{15^\circ}$	Siedegrenzen in °	J-Z.	O-Z.	Ungesätt. Koeff.	
						100.J-Z. / 254	100.O-Z. / 16
1	Kerosindestillat (Emba)	0,823	125—311	5,31	0,59 0,63	2,1	3,8
2	Bakuer Kerosin (Inlandsmarke Nr. 7)	0,825	139—322	11,23	0,82 0,83	4,4	5,1
3	Stand. W. Kerosene Texas Co.	0,801	138—292	11,59	0,88 0,90	4,6	5,6
4	Water W. Kerosene Standard Oil Co.	0,807	133—276	27,04	1,77 1,77	10,6	11,1

Die Bestimmungen der ungesättigten Verbindungen ergeben somit nach beiden Methoden bei Kerosinen ziemlich übereinstimmende Resultate. Ähnlich wie das bei den Benzinen zu beobachten war, die einen geringen Gehalt an ungesättigten Verbindungen enthielten, ergibt die Sauerstoffzahlmethode stets etwas höhere Werte, als die Jodzahlmethode. Eine Ausnahme bildet das Kerosindestillat vom Embagebiet (Nr. 1), dessen Ungesättigtheitskoeffizient nach der Sauerstoffzahlmethode fast doppelt so hoch als nach Jodzahlmethode erscheint. Der Grund derartiger Abweichung ist aller Wahrscheinlichkeit nach in einer ähnlichen Besonderheit zu suchen, wie sie sich besonders bei Rohölen bemerkbar macht. Wie

Fr. V. Puzillo in unserem Institut an einer Reihe von Beispielen nachgewiesen hat, lassen sich die nach den beiden Methoden bestimmten Ungesättigtheitskoeffizienten für Rohöle miteinander überhaupt nicht vergleichen. Es ist anzunehmen, daß die Benzoyl-hydroperoxydlösung mit gewissen Bestandteilen der Rohöle leicht reagiert, die gegen Jodlösung völlig indifferent sind. Die Bestimmung der chemischen Natur dieser Substanzen wird eine unserer nächsten Aufgaben bilden.

Es möge hierbei noch einiges über den Prozentgehalt an ungesättigten Verbindungen der Kerosine gesagt werden. Multipliziert man die Ziffern der beiden letzten Rubriken mit 1,5, so erhält man Werte, die 5—8 % nicht übersteigen. Nur bei einem einzigen Kerosinmuster (Nr. 4) erwies sich der Gehalt an ungesättigten Verbindungen ungefähr zu 16 %; d. h. der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen der amerikanischen Benzine wurde in diesem Falle erreicht, ja sogar überschritten. Eine derartig hohe Ungesättigtheit kann sicher nicht etwa einer ungenügenden Säureraffination zugeschrieben werden; sie rührt vielmehr, wie wir glauben, von der Zumischung erheblicher Mengen höher siedender Krackdestillate zum Kerosin her.

Schmieröle

Aus dem reichen Materiale an Schmierölen, die uns für die Bestimmung der Sauerstoffzahlen zur Verfügung standen, wollen wir in der Tabelle nur die charakteristischen Ergebnisse folgender Schmierölgruppen anführen:

1. Emba-Öle und einige verwandte Destillate (Tabelle 6).
2. Baku-Öle von Asneft (Tabelle 7).
3. Einige Schmieröle ausländischer Herkunft (Tabelle 8).

Die Gegenüberstellung der Sauerstoffzahlen dieser Öle ermöglicht uns den Wert unserer Methode auch für solche Naphthaprodukte zu beleuchten, deren Gehalt an ungesättigten Verbindungen gewöhnlich als unbedeutend gilt.

Wie aus der Tabelle 6 zu ersehen ist, steigen die Sauerstoffzahlen der Emba-Öldestillate, und damit auch ihr Gehalt an ungesättigten Verbindungen, regelmäßig mit der Erhöhung ihrer spezifischen Gewichte. Dasselbe ist auch bezüglich der Jodzahlen zu bemerken. Es ist kaum zu bezweifeln, daß wenn auch ein Teil der ungesättigten Verbindungen schon von Natur

in den betreffenden Ölen vorhanden war, der weitaus größte Teil jedoch seinem Ursprung dem Krackvorgange verdankt. Geht dieser doch zweifelsohne bei der Herstellung von Öldestillaten vor sich und steigert sich mit der Erhöhung ihrer Siedepunkte immer mehr.

Ferner darf die außerordentliche Abweichung auf keinen Fall übersehen werden, die die beiden verschiedenen Methoden für den Ungesättigtheitskoeffizienten der angeführten Destillate ergeben. Wir begegnen hier Erscheinungen derselben Art, wie wir sie oben für das Embakerosindestillat angetroffen haben, und deren weitere Ausforschung von besonderem Interesse zu sein scheint.

Destillate und Emba-Öle

Tabelle 6.

Nr.	Benennung	$d_{15^0}^{15^0}$	Flp. in °	Asph.[1])	J-Z.	O-Z.	Ungesätt. Koeff. 100.J-Z./254	Ungesätt. Koeff. 100.O-Z./16
				Destillate				
1	Solaröl	0,880	131	2,0	10,78	1,60 1,67	4,2	10,3
2	Spindelöl	0,895	185	5,0	15,98	2,15 2,09	6,3	13,3
3	Maschinenöl	0,899	210	6,0	16,87	2,41 2,37	6,7	14,9
				Öle				
4	Transformatoröl	0,882	165	0,0	8,7	0,64 0,62	3,4	3,9
5	Turbinenöl	0,896	188	1,8	13,15	1,01 0,99	5,2	6,3
6	Maschinenöl	0,898	212	3,0	15,04	1,27 1,29	5,9	8,0
7	Avtol M.	0,897	231	2,0	15,96	1,28 1,36	6,3	8,3
8	Vapor M.	0,907	302	—	16,39	1,41 1,38	6,4	8,8

[1]) Nach sogenannter Akzisemethode bestimmt.

Vergleicht man die Destillate mit den „Embaölen“ (Tabelle 6, Nr. 4—8), so bemerkt man vor allem die beträchtliche Verminderung der Ungesättigtheitskoeffizienten nach den Jod- und Sauerstoffzahlen. Außerdem beobachten wir ein sehr beträchtliches Sinken der Sauerstoffzahlen, die z. T. auf die Hälfte heruntergehen.

Bei diesem letzteren Umstand ist der Zusammenhang mit dem Grad der Säurebehandlung des betreffenden Destillats kaum zu verkennen: je mehr Säure zur Reinigung der einzelnen Destillate verwendet wurde, um so geringer ist der verbleibende Gehalt an ungesättigten Verbindungen, also um so kleiner wird auch die Sauerstoffzahl des betreffenden Öles.

Angaben bezüglich der erfolgten Säurebehandlung stehen uns nur für die ersten vier Öle (Nr. 4—7) zur Verfügung: zur Reinigung wurden folgende Säuremengen verwendet:

Transformatoröl . . .	6 %	Monohydrat und noch 12 % Oleum
Turbinenöl	7—8 „	„
Maschinenöl T . . .	5—6 „	„
Autol	4—5 „	„

Wir sehen, daß die Reihenfolge der Öle mit fallender Energie der Säurebehandlung völlig übereinstimmt mit dem Ansteigen der Sauerstoffzahlen der Öle (und auch der Jodzahlen) und dementsprechend auch mit der steigenden Tendenz ihrer Ungesättigtheitskoeffizienten.

Es sei noch auf eine Einzelheit in der Tabelle 6 hingewiesen, und zwar auf das geringfügige Resultat der Reinigung des Transformatoröles von den ungesättigten Verbindungen, trotz des ungeheueren Säureaufwandes von 6% Monohydrat und 12% Oleum. Dies Resultat fällt besonders dann auf, wenn man es dem Erfolg der Raffination des Turbinenöles (Nr. 5) gegenüberstellt; wurde hier doch bei einem weit höheren Anfangsgehalte an ungesättigten Verbindungen, und bei Anwendung von nur 7—8% Monohydrat, ein Produkt erhalten, das nach seiner Sauerstoffzahl beurteilt gar nicht so wesentlich von dem Transformatoröl abweicht. Hieraus ersieht man mit vollster Deutlichkeit, wie außerordentlich hartnäckig die letzten Reste an ungesättigten Verbindungen von den Ölen zurückgehalten werden. Andererseits kann es als eine interessante Feststellung gelten, daß eine so tiefgreifende Säurebehandlung

wie sie bei dem Emba-Transformatoröl stattfindet, zu einer genauen Übereinstimmung der Ungesättigtheitskoeffizienten nach der Sauerstoff- und der Jodzahlmethode führt.

Die Bestimmung der Sauerstoffzahlen bei Baku-Ölen (Tabelle 7) zeigt uns, daß diese Zahlen und somit auch die Ungesättigtheitskoeffizienten merklich höher als bei den Emba-Ölen sind. In den meisten Fällen überschreiten aber die Differenzen für die analogen Öle nicht 30—50% und nur für die Transformatoröle beträgt sie fast 100%. Zwar ist es möglich, daß dieser Umstand zum Teil mit der Natur des Ausgangsmaterials in Zusammenhang steht, doch dürfte eine derart beträchtliche Abweichung hauptsächlich in den besonderen Verarbeitungsweisen der betreffenden Destillate zu suchen sein, vor allem in der ungenügenden Säurebehandlung der Baku-Öle. So verwendet man z. B. für die Raffination des Transformatoröles in Baku nur 7% Schwefelsäure (93—94 prozent.), während in den Emba-Raffinerien, wie schon erwähnt wurde, 6% Monohydrat und außerdem noch 12% Oleum benutzt werden. Das Ergebnis liegt auf der Hand: die Sauerstoffzahl eines Baku-Öles ist fast doppelt so hoch, wie die Sauerstoffzahl eines entsprechenden Emba-Öles.

Baku-Öle

Tabelle 7

Nr.	Benennung	$d_{15^0}^{15^0}$	Flp. in °	Asph.[1])	J-Z.	O-Z.	Ungesätt. Koeff.	
							$\frac{100 \cdot J\text{-}Z.}{254}$	$\frac{100 \cdot O\text{-}Z.}{16}$
1	Transformatoröl	0,895	150	1,0	11,38	1,16 1,26	4,5	7,6
2	Turbinenöl Nr. 18	0,898	164	3,2	15,08	1,51 1,53	5,9	9,5
3	Maschinenöl	0,909	186	4,6	17,97	1,63 1,66	7,1	10,3
4	Zylinderöl Nr. 26	0,914	202	5,6	20,29	1,87 1,86	7,9	11,7
5	Vapor 3	0,917	240	12	19,88	1,86 2,04	7,8	12,2

[1]) Nach sog. Akzisemethode bestimmt.

Im Zusammenhang mit der erwähnten Besonderheit in der Säurebehandlung der Baku-Öle bemerken wir hier wieder beträchtliche Abweichungen zwischen den Ungesättigtheitskoeffizienten, je nachdem man sie aus den Sauerstoff- oder den Jodzahlen berechnet; d. h. dieselben Abweichungen, die bei den Emba-Destillaten ganz besonders hervortraten. Die Aufklärung der Ursache dieser Abweichungen wird gleichfalls eine Aufgabe unserer späteren Untersuchungen werden.

Zum Schluß gehen wir nun zu der Behandlung der Schmieröle ausländischer Herkunft über (Tabelle 8). Wir begegnen hierbei Ölen, die zum Teil außerordentlich hohe Sauerstoffzahlen aufweisen (Nr. 2, 4, 5). Eine Art von Spindelöl (Nr. 2) zieht ganz besonders unsere Aufmerksamkeit auf sich, da seine Sauerstoffzahl den höchsten Wert erreicht, den wir überhaupt bisher beobachtet hatten. Wahrscheinlich werden diese Destillate, die alle eine mehr oder weniger intensive Farbe besitzen, nur schwach oder vielleicht überhaupt nicht mit Säure behandelt. Auch hier bemerken wir, wie in den schon er-

Tabelle 8

Nr.	Benennung	$d_{15^0}^{15^0}$	Flp. in °	Asph.[1])	J-Z.	O-Z.	Ungesätt. Koeff.	
							$\frac{100 \cdot J\text{-}Z.}{254}$	$\frac{100 \cdot O\text{-}Z}{16}$
1	Spindle oil Shell, J 1	0,870	155	0	4,51	0,28 0,29	1,8	1,8
2	Spindle oil Shell, JD 2	0,904	174	8,4	33,99	3,93 3,98	13,4	24,7
3	Transformator oil Shell, K 1	0,838	181	0	0,77	0,0	0,3	0
4	Transformator oil Shell, K 2	0,861	180	3	26,4	2,32 2,33	10,4	14,6
5	Superheated Steam „Montauk“ Sinclair	0,913	316	—	25,09	2,44 2,48	9,9	15,4
6	Liquid Petrolatum U.S.P. H.K. Mulford Co.	0,865	—	—	0,22	0,08 0,09	0,09	0,5

[1]) Nach sog. Akzisemethode bestimmt.

wähnten analogen Fällen, ganz beträchtliche Abweichungen in den Ungesättigtheitskoeffizienten nach den Sauerstoff- und Jodzahlen. Um so auffallendere Eigentümlichkeiten zeigen die anderen Öle der Tabelle 8. Zwar begegnen wir hier Beispielen von außerordentlich weitgehend durchgeführter Befreiung der Öle von ungesättigten Verbindungen, doch ist es nicht gerade dieser Umstand, der unsere Aufmerksamkeit erregt. Es ist ein wichtiges und interessantes Ergebnis, daß die Untersuchung dieser Muster, besonders die der Probe von farblosem Transformatoröl F. Shell (Nr. 3), uns geliefert haben, daß nämlich die Hauptmenge der Kohlenwasserstoffe der Schmieröle nach Entfernung der ungesättigten Verbindungen gegen die Einwirkung des Benzoyl-hydroperoxyds vollkommen indifferent bleibt, so daß die Sauerstoffzahl dieses Rückstandes gleich oder angenähert gleich 0 wird. Somit erhalten wir einen neuen und wertvollen Beweis dafür, daß die Grundlage und die Methode der Bestimmung der Sauerstoffzahlen richtig ist, und das Benzoyl-hydroperoxyd allein durch die Gegenwart einer, gewisse Grenzen nicht überschreitenden Menge eines Naphthaproduktes, aus dem die ungesättigten Verbindungen bereits entfernt wurden, sich während 40—48 Stunden nicht verändert. An den angeführten Mustern (Nr. 1, 3, 6) kann außerdem auch noch die gute Übereinstimmung der Ungesättigtheitskoeffizienten, berechnet aus den Ergebnissen der Sauerstoff- und der Jodzahlmethode, festgestellt werden.

Welche sind nunmehr die Schlußfolgerungen, die auf Grund des im vorstehenden mitgeteilten Materials bezüglich des Gehalts an ungesättigten Verbindungen in den verschiedenen Schmierölarten gezogen werden können?

Da uns weder die Natur, noch das Molekulargewicht der ungesättigten Verbindungen in den Schmierölen bekannt sind, ist so klar, daß die Angaben, in der Beantwortung der aufgeworfenen Frage, einen noch weniger bestimmten Charakter haben müssen, als bei den Benzinen und Kerosinen. Um jedoch auf alle Fälle Angaben über den Prozentgehalt der ungesättigten Verbindungen — ausgehend von den Ungesättigtheitskoeffizienten der betreffenden Öle — zu erhalten, multipliziert man letztere mit einem Faktor, dessen Wert man zwischen den Grenzen 2—3 liegend annehmen kann. Die auf

diese Weise erhaltenen Gehalte an ungesättigten Verbindungen in den verschiedenen Sorten von Emba-Ölen variieren ungefähr zwischen den Grenzen 10 und 25%. Bei Baku-Ölen muß der Gehalt an ungesättigten Verbindungen noch höher sein, wie dies aus der Gegenüberstellung zu ersehen ist. Wir kommen somit für den Gehalt an ungesättigten Verbindungen in den Schmierölen zu Werten, die bei weitem nicht so geringfügig sind, wie man gewöhnlich anzunehmen pflegt.

Zum Schluß erwähnen wir noch, daß die Methode der Sauerstoffzahlen, wie zu erwarten, auch auf anderen Gebieten, wo man es mit der Bestimmung der ungesättigten Verbindungen in mehr oder weniger komplizierten Gemengen zu tun hat, seine Anwendung finden wird. N. Prileschaeff hat mitgeteilt, daß er die Sauerstoffzahlmethode bezüglich der Bestimmung der ungesättigten Verbindungen auf den erwähnten Gebieten anzuwenden gedenkt. Unsere weiteren Arbeiten sind, wie aus dem oben Gesagten klar hervorgeht, der Erforschung aller der Probleme gewidmet, die mit der Anwendung der Sauerstoffzahlmethode für Rohöle und für die verschiedenen Naphthaprodukte zusammenhängen.

Zur Kenntnis binärer Flüssigkeitsgemische. XXIV[1])

Einige neue Konstanten

Von

Georg Weissenberger und **Richard Henke**

(Eingegangen am 26. Oktober 1926)

Im Laufe der vergangenen Jahre sind wir bei unseren Untersuchungen mitunter darauf gestoßen, daß die nach van Laar berechnete Dampfdruckkurve sehr beträchtliche Abweichungen von der einfachen Raoult-van't Hoffschen Linie zeigte. Diese Erscheinung war um so auffälliger, als im allgemeinen die Abweichungen der van Laarschen Kurve recht gering waren und durchaus innerhalb der theoretisch vorauszusehenden Grenze lagen.

In der X. Mitteilung[2]) haben wir für eine Anzahl von Systemen den Gesamtverlauf der van Laarschen Dampfdruckkurve bei 20° genau berechnet und die erhaltenen Zahlenwerte zu Vergleichszwecken benutzt. Dabei konnten wir die errechneten Zahlen für die Systeme mit Methyl- und Äthylalkohol überhaupt nicht in Betracht ziehen, weil die van Laarsche Gleichung Abweichungen ergab, die sich mit den theoretischen Anschauungen nicht in Übereinstimmung bringen ließen. Bei Methylalkohol übertraf sie um etwa 40% und bei Äthylalkohol um etwa 10% diejenigen Werte, welche man erwarten konnte. Da beide Stoffe assoziiert sind und die Ableitungen van Laars streng nur für normale Flüssigkeiten gelten, muß der Assoziation Rechnung getragen werden und daraus ergibt sich wohl die Möglichkeit einer größeren als der theoretischen Abweichung. Es war jedoch nicht anzunehmen, daß derartige Werte in Frage kommen sollten, wie sie die Berechnung ergab. Die

[1]) XXIII. Mitteilung: Dies. Journ. [2] **113**, 180 (1926).
[2]) Sitzungsber. d. W. Akad. [2] **134**, 157 (1925).

Bedenken tauchten neuerlich auf, als wir in der XV. Mitteilung[1]) darauf hinweisen konnten, daß die van Laarsche Kurve für das System Dimethylanilin–Methylalkohol eine zum Teil positive, zum Teil negative Differenzkurve ergab. Die Unrichtigkeit zeigt sich sofort, wenn man die van Laarschen Werte mit der Dampfdruckkurve des reinen Methylalkohols vergleicht. Man erhält nämlich Partialdrucke, die höher sind als der Dampfdruck des Methylalkohols selbst, was unmöglich ist. Es lag die Vermutung nahe, daß der Fehler dadurch zustande kommt, daß die der Rechnung zugrunde liegenden van der Waalsschen Konstanten ungenau sind. Gleichzeitig wies jedoch auch die kräftige negative Wärmetönung darauf hin, daß eine nicht unbeträchtliche Assoziation vorliegt.

Eine ähnliche Beobachtung wurde während der Arbeiten gemacht, die der XVII. Mitteilung[2]) zugrunde liegen. Es kamen Fälle vor, wo die nach van Laar gerechnete Kurve einen unmöglichen Verlauf nahm. Das System Dekahydronaphthalin–Methylalkohol lieferte für den Partialdruck Werte, die über dem Dampfdruck des reinen Methylalkohols lagen und daher nicht zutreffen konnten.

Um diese Erscheinung näher zu verfolgen, wurden zehn weitere Systeme mit Methylalkohol nach van Laar berechnet. Die umfangreichen Zahlenreihen erwiesen sich sämtlich als unzutreffend. Eine der Hauptursachen liegt zweifellos in der Assoziation des Methylalkohols, doch konnte dies nicht der alleinige Grund sein. Wir unternahmen daher eine sorgfältige Neubestimmung der van der Waalsschen Konstanten zwischen 20 und 30° mit Hilfe eines doppelwandigen Pyknometers, dessen Mantelgefäß evakuiert war. Dabei ergab sich, daß die bisher in der Literatur allgemein eingeführten Werte für a und b tatsächlich sehr beträchtliche Fehler enthalten. Während diese Werte bisher mit 5,4 bzw. 0,033 angenommen worden waren, betragen sie in Wirklichkeit 7,4 bzw. 0,0349. Damit war die Abweichung erklärt. Die neuen Konstanten liefern Kurvenbilder, die vollkommen mit den zu erwartenden Linien übereinstimmen und somit gliedern sich nun auch die Systeme mit Methylalkohol den übrigen binären Systemen restlos ein.

[1]) Sitzungsber. d. W. Akad. [2] **134**, 301 (1925).
[2]) Sitzungsber. d. W. Akad. [2] **134**, 483 (1925).

Im Anhang dazu wurden die van der Waalsschen Konstanten auch für eine Reihe anderer Stoffe unter denselben Bedingungen zwischen 20 und 30° neu bestimmt und wir geben die erhaltenen Werte in der folgenden Tabelle wieder. Die denselben zugrunde liegenden Pyknometerbestimmungen sind auf 4 Dezimalen genau.

	a (in Literatm.)	b (in Litern)
Tetrahydronaphthalin	20,9	0,1147
Cyclohexanon	15,7	0,0873
Anethol	8,5	0,0825
Cyclohexanol	14,4	0,0869
Methylalkohol	7,4	0,0349
Monochloressigsäure	5,9	0,0462
Dichloressigsäure	14,3	0,0709
Trichloressigsäure	31,8	0,0985
Pentachloräthan	16,3	0,0992
Benzaldehyd	16,4	0,0864
Phenetol	18,1	0,1051
Phenylacetat	32,4	0,1138

Wien, Zweites chemisches Institut der Universität.

Zur Kenntnis binärer Flüssigkeitsgemische. XXV[1])

Betrachtungen über das Restfeld

Von

Georg Weissenberger

(Eingegangen am 26. Oktober 1926)

Wir haben in den vorhergehenden Arbeiten eine große Zahl binärer Systeme auf ihr Verhalten hinsichtlich des Dampfdruckes, der Mischungswärme, der Oberflächenspannung, der inneren Reibung, der spezifischen Wärme, der Dichte usw. untersucht und konnten dabei viele Gesetzmäßigkeiten auffinden, die einen neuen Einblick in die Verhältnisse eröffnen, welche bei binären Gemischen vorliegen. Aus der Zusammenfassung unserer Ergebnisse lassen sich nun allgemeine Gesichtspunkte ableiten, die im folgenden zusammengefaßt sind.

1. Jede organische Verbindung besitzt ein Restfeld.

Der Begriff des Restfeldes ist umfassender und allgemeiner als die bisher benutzte Bezeichnung Nebenvalenz. Bei dem Begriff einer Nebenvalenz hat man immer nur anziehende Kräfte im Auge und es wird angenommen, daß bei Mangel solcher anziehenden Kräfte eine gegenseitige Einwirkung einfach wegfällt. Dies ist aber tatsächlich nicht der Fall. Äußerungen von Kräften gegenüber anderen Stoffen kommen bei jeder organischen Verbindung vor. Diese Äußerungen können sehr kräftig auftreten, sie können aber auch so klein werden, daß sie sich Null nähern, oder überhaupt nicht mehr nachweisbar sind. Es treten somit alle Intensitätsgrade auf. Häufig gelingt es, wenn eine Methode ein Restfeld nicht mehr hat nachweisen lassen, durch Anwendung einer anderen empfindlicheren Methode noch immer Anzeichen eines Rest-

[1]) XXIV. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 115, 75 (1926).

feldes zu finden. Verbindungen, welche das Restfeld Null zeigen, sind somit als solche anzusehen, deren Einzelkräfte vollkommen im Gleichgewicht stehen.

2. Das Restfeld besitzt polaren Charakter.

Alle Eigenschaften binärer Gemische weisen darauf hin, daß nicht nur anziehende Kräfte zwischen den Molekülen zweier verschiedener Stoffe auftreten können; es läßt sich vielmehr zeigen, daß zwischen den Molekülen zweier Stoffarten ebensogut anziehende als auch abstoßende Kräfte auftreten können und daß man dazwischen alle denkbaren Übergänge feststellen kann. Ebensowenig wie zur Erklärung der Erscheinungen, welche durch die anziehenden Kräfte zwischen zwei verschiedenen Molekülarten in einem binären System hervorgerufen werden, die Annahme einer Assoziation der gleichartigen Moleküle untereinander ausreicht, können die Erscheinungen, welche durch die abstoßenden Kräfte hervorgerufen werden, mit der Dissoziation vorher assoziiert gewesener Molekülgruppen erklärt werden. Die auftretenden Wirkungen sind in vielen Fällen weitaus größer als sich durch Assoziation oder Dissoziation deuten läßt, und sie treten auch bei solchen Stoffpaaren ein, bei denen weder Assoziation noch Dissoziation erwartet werden können. Sowohl die anziehenden als auch die abstoßenden Kräfte sind von derselben Art, und es rechtfertigt sich daher, daß man den engeren Begriff Nebenvalenz durch den weiteren, Restfeld, ersetzt.

3. Die Art des Restfeldes wird durch die chemische Konstitution bestimmt.

Es hat sich gezeigt, daß die Art des Restfeldes vom Bau der Substanz abhängt, welche man der Untersuchung unterwirft. Ganz ähnlich wie für Hauptvalenzen läßt sich auch bezüglich des Restfeldes, soweit anziehende Kräfte in Frage kommen, eine chemische Verwandtschaft feststellen und verfolgen. Wir konnten nun zeigen, daß die Struktur einer organischen Verbindung nicht nur für die anziehenden, sondern auch für die abstoßenden Kräfte maßgebend ist, welche zwischen den Molekülen zweier Stoffe auftreten. Man kann

auf Grund eines geeigneten Versuchsmaterials mit Sicherheit voraussagen, ob zwischen zwei Substanzen sich anziehende oder abstoßende Kräfte geltend machen werden und wie groß die Wirkungen sein können. Durch Substitution lassen sich die Kräfte planmäßig verändern und beeinflussen.

4. Die sogenannten Molekülverbindungen stellen nur einen extremen Fall dar.

Wenn die einzelnen Kräfte zwischen den Molekülen zweier Stoffarten besonders stark werden, so daß erhebliche Wärmetönungen auftreten oder beträchtliche Dampfdruckerniedrigungen zur Wirkung kommen, spricht man von der Bildung von Molekülverbindungen. Wie aus den vorstehenden Darlegungen hervorgeht, handelt es sich hierbei nur um extreme Fälle der Molekülanziehung, denn von dieser Erscheinung bis zum Verschwinden der Anziehungskräfte und der damit verbundenen Wirkungen sowie bis zur kräftigen Abstoßung sind alle Übergänge vorhanden und nachweisbar.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

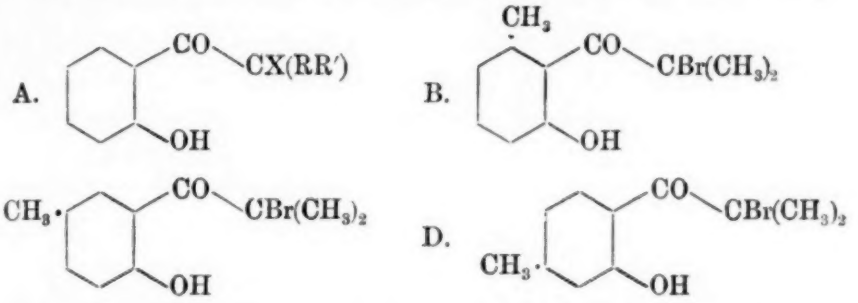
Weiteres über die Bildung von Cumaranonen und Chromanonen aus Phenolen

Von

K. v. Auwers, H. Baum und **H. Lorenz**

(Eingegangen am 27. Oktober 1926)

Durch umfangreiche Untersuchungen[1]) ist festgestellt worden, daß aus Oxyketonen von der allgemeinen Form A, in der X ein Halogenatom, R ein Alkyl und R′ Wasserstoff oder Alkyl bedeuten, Dioxyketone, Cumaranone, Chromanone und



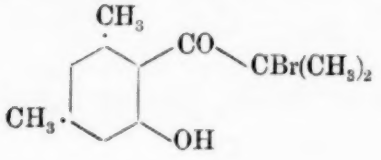
Oxyhydrindone entstehen können. Der Verlauf der Reaktion hängt im einzelnen nicht nur von den Versuchsbedingungen ab, sondern wird wesentlich mitbestimmt durch die Struktur der Seitenkette und die Stellung von Substituenten im Benzolkern.

Der Einfluß des zweiten Faktors tritt am deutlichsten bei den Verbindungen zutage, die eine verzweigte Seitenkette enthalten, also z. B. bei den bis jetzt am genauesten untersuchten α-Brom-isobutyro-phenolen. Von den Phenolen B bis E

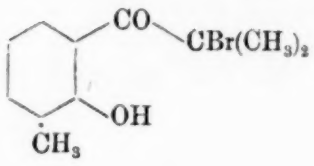
[1]) Literatur vgl. Ann. Chem. **421**, 108 Anm. (1920); ferner Ber. **52**, 113 (1919); **53**, 2271 (1920); dies. Journ. [2] **106**, 226 (1923); Ann. Chem. **439**, 132 (1924).

liefert das p-Kresolderivat (C) mit Alkali ausschließlich das entsprechende monocyclische Dioxyketon und läßt sich auch

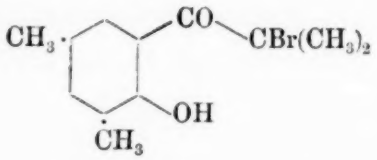
E.



F.



G.



sonst auf keine Weise in ein Cumaranon verwandeln. Im schroffsten Gegensatz dazu geht das Derivat des *sym.* m-Xylenols (E) schon bei seiner Darstellung freiwillig in das zugehörige Cumaranon über und ist daher selber bis jetzt noch nicht gefaßt worden. Ebenso verhält sich der Körper B, denn auch ihn kennt man noch nicht, da er gleichfalls zu leicht Bromwasserstoff abspaltet und ein Cumaranon wird. Eine Mittelstellung endlich nimmt die Verbindung D ein, da sie zur Bildung sowohl eines Dioxyketons, wie eines Cumaranons befähigt ist, jedoch überwiegt die Neigung zur ersten Reaktion bei weitem. Der Körper steht also in seinem Umwandlungsvermögen dem isomeren p-Kresolderivat (C) nahe.

Aus der Gesamtheit der früheren Versuche geht hervor, daß ein zum Carbonyl *ortho*-ständiges Methyl den Ringschluß erzwingt, *meta*-ständiges ihn hindert. Methyl in *para*-Stellung zum Carbonyl hemmt gleichfalls den Ringschluß, doch ist es nicht so wirksam wie das *meta*-ständige und kann sich im Wettbewerb mit *ortho*-ständigem Methyl nicht zur Geltung bringen.

Noch nicht geprüft war der Einfluß eines Methyls, das sich in der zweiten *meta*-Stellung zum Carbonyl, d. h. in *ortho*-Stellung zum Hydroxyl befindet. Wir haben daher versucht, die Verbindungen F und G darzustellen und auf ihre Fähigkeit zur Cumaranonbildung zu untersuchen.

Die Annahme, daß das *as.* m-Xylenol, in dem nur eine Stelle für den Eintritt eines Säurerestes in Frage kommt, entsprechend glatt nach einer der bekannten Methoden mit α-Brom-

isobuttersäurebromid den gewünschten Körper G liefern würde, bestätigte sich leider nicht. Bei allen Versuchen entstanden vielmehr verwickelte Gemische, aus denen sich auch nicht einigermaßen glatt einheitliche Verbindungen gewinnen ließen. Wir verzichten daher auf die Wiedergabe der Einzelheiten, die aus der Dissertation des einen von uns[1]) zu ersehen sind.

Um auf anderem Wege zum Ziel zu gelangen, stellte man zunächst das o-Isobutyro-*as.* *m*-xylenol dar, das aus dem Isobuttersäureester des Xylenols nach dem Friesschen Verfahren in guter Ausbeute gewonnen wurde.

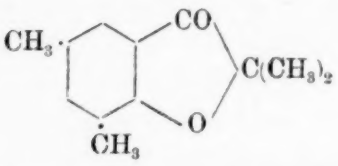
Wie manche dieser o-Oxyketone, ist auch dieses ölige Phenol gegen Laugen recht indifferent; beispielsweise ist es in wäßriger 2n-Natronlauge so gut wie unlöslich und kann dadurch von beigemengten einfachen Phenolen und von Säuren getrennt werden. Auffallender ist, daß sich der Körper unter den gewöhnlichen Bedingungen mit keinem der gebräuchlichen Ketonreagenzien umsetzt, selbst nicht mit dem kräftig wirkenden p-Nitrophenylhydrazin. Eine gewisse Trägheit in dieser Beziehung findet man allerdings auch bei ähnlichen o-Isobutyrophenolen. Beim Derivat des p-Kresols gehen die Umsetzungen leidlich (vgl. experim. Teil). Das o-Isobutyro-m-kresol[2]) reagiert mit Semicarbazid in gelinder Wärme gar nicht, wohl aber mit p-Nitrophenylhydrazin, wenn auch schwierig. Ähnlich verhält sich das entsprechende Derivat des *sym.* m-Xylenols[3]) das auch bei wochenlanger Einwirkung von Hydroxylamin oder Semicarbazid unangegriffen bleibt und zur Umsetzung mit p-Nitrophenylhydrazin tagelang mit diesem in Alkohol gekocht werden muß. Es war daher nicht verwunderlich, daß auch das Isobutyro-*as.* *m*-xylenol nach 7 tägiger Einwirkung von Semicarbazid oder nach zweitägiger von Hydroxylamin völlig unverändert zurückgewonnen wurde, dagegen hatte man nicht erwartet, daß 7 tägiges Kochen einer alkoholischen Lösung von Keton und p-Nitrophenylhydrazin-Chlorhydrat ebensowenig nützen würde.

In diesem Phenol ersetzte man nun durch vorsichtige Behandlung mit Brom in Schwefelkohlenstoff das tertiäre Wasser-

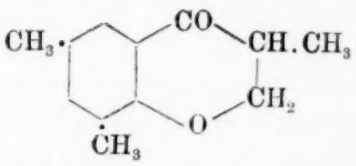
[1]) H. Lorenz, Marburg 1925.
[2]) Ann. Chem. **439**, 155 (1924).
[3]) Ann. Chem. **421**, 75 (1920).

stoffatom der Seitenkette durch Brom und ließ auf das — nicht ganz reine — Bromid bromwasserstoffabspaltende Agenzien einwirken. Bei Anwendung von Natriumacetat oder von Kalilauge verschiedener Konzentrationen entstanden regelmäßig Mischprodukte, die noch stark halogenhaltig waren; die Bromierung hatte also offenbar nicht ausschließlich in der Seitenkette stattgefunden. Nur in sehr geringer Menge konnte mit Kalilauge ein halogenfreier Körper gewonnen werden, der bei 68—69° schmolz, bei 118—120° unter 13 mm Druck siedete und die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_2$ besaß. Da die Substanz alkaliunlöslich war und mit Eisenchlorid keine Färbung gab, konnte sie kein Oxyhydrindon sei. Zwischen den beiden anderen Möglichkeiten: Cumaranon oder Chromanon, entschied der niedrige Siedepunkt zugunsten der ersteren Annahme.[1] Es lag also das 2,2,5,7-Tetramethyl-cumaranon (H) vor.

H.



I.



Der größte Teil des Reaktionsproduktes war alkalilöslich und verhielt sich gegen Eisenchlorid wie ein *ortho*-Oxyketon, doch gelang es nicht, aus ihm eine bestimmte Verbindung herauszuarbeiten. Es kann also nur gesagt werden, daß allem Anschein nach das zum Hydroxyl *para*-ständige Methyl in bekannter Weise dem Ringschluß entgegengewirkt hat, und das zweite, in *ortho*-Stellung zum Hydroxyl befindliche Methyl diesen Einfluß nur in geringem Maß abzuschwächen vermochte.

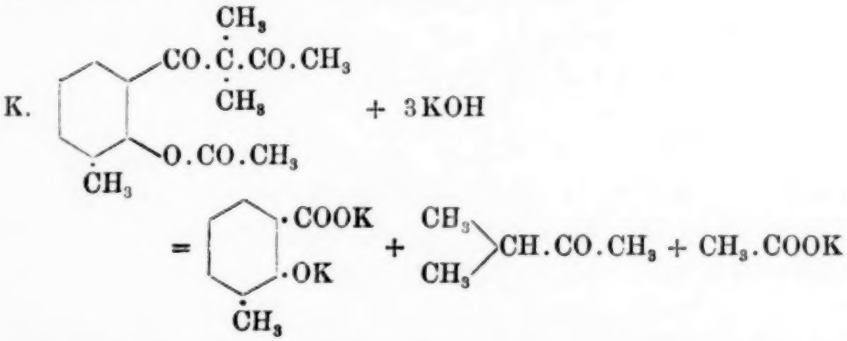
Auch die Umsetzung des gebromten Isobutyro-xylenols mit siedendem Diäthylanilin erfolgte wegen der mangelhaften Beschaffenheit des Bromids nicht glatt; immerhin wurde in wesentlich besserer Ausbeute ein Produkt gewonnen, das nach seinem Siedepunkt — $Sdp._{13}$ 138—145° — und sonstigen Eigenschaften: Alkaliunlöslichkeit und leichte Bildung eines Semicarbazons, im wesentlichen aus dem 3,6,8-Trimethylchromanon (I) bestand. Die Reaktion war also in derselben Weise wie in ähnlichen Fällen verlaufen.

---

[1] Vgl. Ann. Chem. **421**, 19 f. (1920).

Da man nach den Erfahrungen beim *as. m*-Xylenol, m-Kresol[1]) und p-Chlor-phenol (vgl. unten) mit Sicherheit annehmen mußte, daß auch die Umsetzung des o-Kresols oder seiner Äther mit *α*-Brom-isobuttersäurebromid in sehr komplizierter Weise verlaufen würde, nahm man von vornherein von derartigen Versuchen Abstand und schlug den Weg zu der Verbindung F über das o-Isobutyro-o-kresol ein. Es wurde neben dem in überwiegender Menge entstehenden *para*-Derivat aus dem Isobuttersäureester des o-Kresols durch Friessche Verschiebung gewonnen und über sein, in überschüssiger Lauge schwer lösliches, Natriumsalz gereinigt. Es ist ein grünlichgelbes Öl; beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat geht es in ein farbloses Acetylderivat, das gleichfalls ölig ist, über.

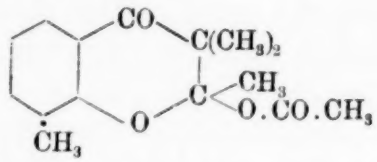
Fügt man aber dem Anhydrid statt des Acetats 1–2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu, so entsteht eine feste, bei 64—65° schmelzende Diacetylverbindung. Anfangs vermutete man, daß der zweite Essigsäurerest in den Kern eingetreten sei; als man jedoch die Substanz mit Natronlauge kochte, erhielt man statt des erwarteten Oxydiketons eine Säure, die durch Analyse und Schmelzpunkt (163—164°) als o-Homosalicylsäure oder 2-Oxy-m-toluylsäure erkannt wurde. Dies führte zu dem Schluß, daß in der fraglichen Verbindung das monocyclische Diketon von der Formel K vorlag, das durch Alkali im Sinne der Gleichung



gespaltet worden war. In der Tat gelang es, bei einer Wiederholung des Versuchs auch das andere Spaltstück, das Methyl-isopropyl-keton, mit Sicherheit nachzuweisen.

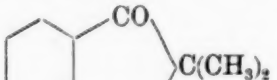
[1]) Ann. Chem. **439**, 151 (1924).

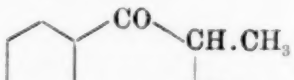
Die kürzlich veröffentlichen eingehenden Untersuchungen, die Wittig[1]) über die Entstehung von Chromonen aus o-Oxyketonen angestellt hat, lassen jedoch auch die Formel L für den Körper möglich erscheinen.

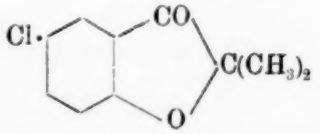
L. 

Eine sichere Entscheidung zwischen den beiden Symbolen läßt sich u. E. zurzeit noch nicht treffen, denn wenn auch Wittigs Beobachtungen die bicyclische Formel recht wahrscheinlich machen, so befremdet doch etwas, daß die Substanz selbst durch verdünntes Alkali in der Kälte die oben angegebene Spaltung erleidet. Es sind daher noch weitere Versuche zur völligen Aufklärung erforderlich.

Bei der Behandlung des α-Bromderivates der Monoacetylverbindung mit alkoholischem Kali erhielt man ein Gemisch von alkalilöslichen und -unlöslichen Produkten, deren Menge sich etwa wie 8:1 verhielt. Der alkaliunlösliche Körper erwies sich durch seinen Siedepunkt — $Sdp._{10}$ 102° —, sein spektrochemisches Verhalten und seine träge Semicarbazonbildung unzweifelhaft als ein Cumaranon; er stellte also das 2,2,7-Trimethyl-cumaranon (M) vor, das in reinem Zustand ein fester Körper vom Schmp. 67—68,5° ist.

M. 

N. 

O. 

Das alkalilösliche Hauptprodukt der Reaktion war ein Öl, das unter 12 mm Druck zwischen 142° und 152° überging. Dieser Siedepunkt sowie die Violettfärbung mit Eisenchlorid machten es wahrscheinlich, daß die Substanz das o-[α-Oxy-

[1]) Ann. Chem. **446**, 161 (1925).

isobutyro]-o-kresol war; auch die Analysen stimmten annähernd darauf, jedoch gelang es nicht, den Körper in reinem Zustand zu gewinnen. Versuche, ihn über ein Semicarbazon zu reinigen, mißglückten; der Körper scheint daher gleichfalls mit Semicarbazid schwer zu reagieren.

Soweit diese Versuche in ihrer Unvollkommenheit ein Urteil zulassen, zeigen sie, daß Methyl in der zweiten *meta*-Stellung zum Carbonyl, d. h. in *ortho*-Stellung zum Hydroxyl, ähnlich wie Methyl in der ersten *meta*-Stellung wirkt, jedoch nicht so entschieden, denn während beim p-Kresolderivat der Ringschluß völlig ausblieb, findet er bei der o-Kresolverbindung wenigstens als Nebenreaktion statt.

Zum Vergleich mit den früher untersuchten Verbindungen kochte man auch in diesem Fall das Bromid mit Diäthylanilin und erhielt, wenn auch nur in mäßiger Ausbeute, einen festen, alkaliunlöslichen Körper, der bei 65—66° schmolz und unter 18 mm Druck bei 145° siedete. Die Substanz war isomer mit dem Trimethyl-cumaranon; ihr höherer Siedepunkt, ihre charakteristischen spektrochemischen Konstanten und die große Leichtigkeit, mit der sie ein Semicarbazon bildete, bewiesen übereinstimmend ihre Zugehörigkeit zur Gruppe der Chromanone. Die Verbindung ist also das 3,8-Dimethylchromanon (N).

In den bisher untersuchten Brom-isobutyro-phenolen waren die Kernsubstituenten regelmäßig Methylgruppen. Um zu prüfen, ob auch negative Substituenten je nach ihrer Stellung auf die Bildung von Cumaranonen den gleichen Einfluß ausüben, haben wir in erster Linie einige Versuche mit p-Chlor-phenol angestellt.

Auch bei diesem Phenol verlief die Umsetzung seines Äthers mit α-Bromisobuttersäurebromid nicht glatt, und man stellte daher wiederum zunächst das o-Isobutyroderivat durch Umlagerung des isomeren Esters dar. In Siedepunkt, optischen Konstanten und Verhalten gegen Ketonreagenzien ähnelte diese Verbindung sehr dem p-Kresolderivat. Beispielsweise reagierte es unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht mit Semicarbazid.

Das aus dem Oxyketon durch Bromierung in Schwefelkohlenstoff gewonnene o-[α-Brom-isobutyro]-p-chlor-

phenol lieferte beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge als Hauptprodukt eine alkalilösliche Substanz, daneben aber auch etwas von einer alkaliunlöslichen Verbindung. Der erste Körper, der in reinem Zustand bei 73° schmolz, wurde als o-[α-Oxyisobutyro]-p-chlor-phenol erkannt. Das Nebenprodukt, das bei 67—68° schmolz, war der Analyse zufolge ein Cumaranon oder Chromanon. Schon der Umstand, daß die Substanz mit Semicarbazid entweder gar nicht oder äußerst langsam reagierte, sprach dafür, daß sie das 2,2-Dimethyl-5-chlor-cumaranon (O) war, in dem die *gem.* Dimethylgruppe in bekannter Weise die Umsetzung hemmt. Bewiesen wurde die Formel durch die spektrochemische Untersuchung des Körpers, denn die gefundenen Exaltationen entsprachen nicht den für Chromanone ermittelten Normalwerten, stimmten dagegen befriedigend mit den Konstanten der Cumaranone überein.

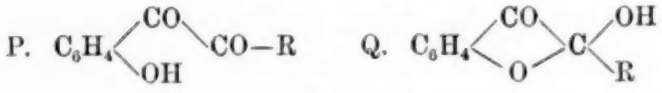
Aus den skizzierten Versuchen ergibt sich, daß Chlor in *para*-Stellung zum Hydroxyl und *meta*-Stellung zum Carbonyl ähnlich wirkt wie Methyl an gleicher Stelle, jedoch weniger kräftig, denn es vermag den Ringschluß zum Cumaranon zwar zu hemmen, aber nicht zu unterdrücken. Das *para*-ständige Chlor steht also etwa auf einer Stufe mit dem *ortho*-ständigen Methyl.

Von besonderem Interesse wäre es gewesen, den Einfluß eines stark negativen Substituenten, etwa einer Nitrogruppe, prüfen zu können, doch haben wir diese Untersuchung noch nicht durchführen können. Es gelang zwar bei Vorversuchen das 5-Nitro-cumaranon darzustellen, jedoch waren die Ausbeuten so schlecht, daß die Aussicht, auf den eingeschlagenen Wegen das sicher schwerer erhältliche 2,2-Dimethylderivat zu gewinnen, sehr gering war. Die Versuche wurden daher vorläufig eingestellt.

Beiläufig wurde bei dieser Gelegenheit auch die Widerstandsfähigkeit des 5,7-Dimethyl-cumaranons gegen die spaltende Wirkung von Ketonreagenzien untersucht. Es ergab sich, daß Semicarbazid den Furanring dieser Verbindung nicht aufzusprengen vermag, wohl aber p-Nitrophenylhydrazin. Jenes Cumaranon schließt sich also in seinem Verhalten an die Mehrzahl der im Heteroring nicht alkylierten Cumaranone an. Diese sind nämlich nach den bisherigen Beob-

achtungen[1]) gegen Semicarbazid ausnahmslos beständig; von p-Nitrophenylhydrazin wird dagegen ihr sauerstoffhaltiger Ring fast ebenso regelmäßig aufgespaltet; nur das 4,6-Dimethyl-derivat widersteht der Wirkung des Hydrazins. Der Einfluß der Stellung von Substituenten auf die Festigkeit des Furanringes in diesen Substanzen kommt somit in diesem Unterschied zwischen dem 5,7- und dem 4,6-Dimethyl-cumaranon wieder einmal klar zum Ausdruck.

Weitere Versuche wurden in der Absicht unternommen, den Einfluß von Radikalen wie Phenyl und Benzyl sowohl im Kern, wie in der Seitenkette festzustellen. Namentlich die Frage nach der Wirkung von Phenyl interessierte, da frühere Untersuchungen ergeben hatten, daß Verbindungen vom Typus P in die bicyclischen Isomeren Q übergehen, wenn R ein Alkyl ist, dagegen beständig sind bei R = Phenyl. Der aromatische Rest wirkt also hier dem Ringschluß entgegen.



Leider stieß man auch bei diesen Versuchen auf solche praktische Schwierigkeiten, daß man sich veranlaßt sah, sie vorläufig abzubrechen. Einige kurze Angaben finden sich im experimentellen Teil.

Experimenteller Teil

1. Bicyclische Ketone aus p-Chlorphenol

Bearbeitet von **H. Baum**

Das Ausgangsmaterial für die ersten Versuche, den p-Chlor-phenol-methyläther, gewann man, indem man zu einer Lösung des Phenols in 20 proz. Natronlauge allmählich unter Schütteln die gleiche Gewichtsmenge Dimethylsulfat gab. Die Ausbeute war befriedigend. Der Äther siedete, in Übereinstimmung mit der Angabe von Henry[2]), bei 200°.

---

[1]) Vgl. Ber. 52, 94 (1919).
[2]) Ber. 2, 710 (1869).

Kondensation des Äthers mit α-Bromisobuttersäurebromid

Zu einer Lösung von 30 g des Äthers und 40 g des Bromids in 180 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff gab man allmählich 33 g Aluminiumchlorid und führte die nach gelindem Erwärmen lebhaft gewordene Umsetzung durch zweistündiges Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende. Nach üblicher Aufarbeitung ging das Reaktionsprodukt fast vollständig mit Wasserdampf über. Man trocknete das Öl in Äther, verjagte diesen und behandelte den Rückstand in Petroläther mit Claisenscher Lauge.

Der in Alkali unlösliche Teil des Produktes blieb ölig, siedete unter 18 mm Druck in der Hauptsache zwischen 100° und 110°, schien aber den Analysen zufolge ein Gemisch verschiedener Substanzen zu sein und wurde nicht weiter untersucht.

Der alkalilösliche Anteil schied sich beim Ansäuern gleichfalls ölig ab. Man destillierte nach dem Trocknen zunächst alles ab, was unter 18 mm Druck bis 110° überging und goß darauf den im Kolben gebliebenen Rückstand in eine Schale. Den über Nacht entstandenen Krystallbrei preßte man auf Ton ab und krystallisierte die Substanz, die das o-[α-Oxyisobutyro]-p-chlor-phenol vorstellte, aus verdünntem Methylalkohol um. Schwach gelblich gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt 73°. Im allgemeinen leicht löslich. Färbt sich mit Eisenchlorid violett.

0,0995 g verbrauchten 4,6 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3Cl$:		Gefunden:
Cl	16,5	16,4 %

Das Semicarbazon des Körpers bildete sich im Laufe von 1—2 Stunden. Weiße Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 233° und 239°.

0,1409 g verbrauchten 5,15 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3N_3Cl$:		Gefunden:
Cl	13,1	13,0 %

Zur Überführung in seine Diacetylverbindung kochte man den Phenolalkohol 2 Stunden mit Essigsäureanhydrid und krystallisierte das vom überschüssigen Anhydrid befreite Reak-

tionsprodukt aus verdünntem Methylalkohol um. Derbe, weiße Krystalle vom Schmp. 65—66°.

0,1035 g verbrauchten 3,5 ccm n/10-$AgNO_3$.
0,1346 g „ 4,55 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{14}H_{15}O_5Cl$:		Gefunden:	
Cl	11,9	12,0	12,0 %

Versuche, ausgehend vom Isobuttersäureester des p-Chlorphenols

Der genannte Ester wurde in bekannter Weise aus dem Phenol, der Säure und Phosphoroxychlorid dargestellt. Nach einem unbedeutenden Vorlauf ging das Reaktionsprodukt unter 11 mm Druck konstant bei 120° als farbloses Öl über, erstarrte aber in der Vorlage rasch. Glänzende, weiße Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmp. 29°.

0,1818 g verbrauchten 9,3 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2Cl$:		Gefunden:
Cl	17,9	18,1 %

o-Isobutyro-p-chlor-phenol. 50 g des Esters wurden mit 35 g Aluminiumchlorid 3 Stunden im Ölbade auf 110° erhitzt. Bei der Aufarbeitung ergab sich, daß die Umlagerung noch lange nicht beendet gewesen war, denn als man das ölige Reaktionsprodukt in Äther mehrfach mit Natronlauge schüttelte, blieben etwa 25 g unveränderter Ester zurück. Das Erhitzen muß also längere Zeit fortgesetzt werden.

Das aus der Lauge durch Säuren ausgefällte Öl verrieb man mit starker Natronlauge, wobei das Ganze zu einer breiigen, gelben Masse erstarrte. Man saugte auf einem gehärteten Filter scharf ab, verrieb den Rückstand in einer Schale zweimal mit Ligroin und setzte dann aus dem Natriumsalz das Phenol in Freiheit. Unter 20 mm Druck ging es bei 130° als schwach gelb gefärbtes Öl über. Gibt gleichfalls mit Eisenchlorid eine Violettfärbung.

0,1757 g verbrauchten 8,9 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2Cl$:		Gefunden:
Cl	17,9	18,0 %

$d_4^{16,4} = 1{,}1958$. — $d_4^{20} = 1{,}192$. — $n_\alpha = 1{,}54737$, $n_{He} = 1{,}55379$, $n_\beta = 1{,}57182$, $n_\gamma = 1{,}59052$ bei 16,4°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5521$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{11}O'O''Cl\overline{F}_3$ (198,55)	50,30	50,61	1,08	1,68
Gef.	52,68	53,19	1,99	3,38
E M	+2,38	+2,58	+0,96	+1,70
E Σ	+1,20	+1,30	+93 %	+101 %
Gef. f. o-Isobutyro-p-kresol[1])	+1,18	+1,29	+89 %	+106 %

Um das tertiäre Wasserstoffatom der Seitenkette gegen Brom auszutauschen, versetzte man eine Lösung des Phenols in Schwefelkohlenstoff mit der äquimolekularen Menge Brom und ließ das Gemisch möglichst im Sonnenlicht stehen. War nach 1—2 Tagen die Farbe des Broms verschwunden, saugte man den Schwefelkohlenstoff im Luftstrom ab. Das als dickes, gelbes Öl hinterbleibende Reaktionsprodukt wurde ohne weitere Reinigung verarbeitet.

2,2-Dimethyl-5-chlor-cumaranon (O). Man kochte das Bromid etwa 10 Minuten mit der zweifach molekularen Menge Ätzkali in Alkohol, setzte nach dem Erkalten Wasser bis zur Auflösung des ausgeschiedenen Bromkaliums hinzu und ließ mehrere Stunden stehen, bis sich die feinen Flocken, die dabei ausfielen, gut abgesetzt hatten. Nach dem Trocknen auf Ton destillierte man die Substanz im Vakuum. Sie ging unter 20 mm Druck bei 120° über und erstarrte zu einer schwach grünlich gefärbten Masse. Aus verdünntem Alkohol erhielt man das Cumaranon in glänzenden, weißen Blättchen vom Schmp. 67—68°. Die Ausbeute betrug etwa 10 % vom Gewicht des angewandten Ketons. Später fand man, daß die Ausbeute besser wird, wenn man das Alkali bei gewöhnlicher Temperatur auf das Bromid einwirken läßt.

0,1488 g verbrauchten 7,55 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{10}H_9O_2Cl$:	Gefunden:
Cl 18,0	18,0 %

$d_4^{100,0} = 1{,}1480$; daraus $d_4^{99,6} = 1{,}1484$. — $n_\alpha = 1{,}51605$, $n_{He} = 1{,}52238$, $n_\beta = 1{,}53943$, $n_\gamma = 1{,}55718$ bei 99,6°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_9O'O''Cl\overline{F}_3$ (196,53)	48,78	49,10	1,04	1,69
Gef.	51,70	52,23	1,95	3,41
E M	+2,92	+3,13	+0,91	+1,72
E Σ	+1,49	+1,59	+88 %	+102 %
Gef. für 2,2,5-Trimethyl-cumaranon[2])	+1,43	+1,52	+88 %	+104 %

[1]) Ann. Chem. 408, 225 (1915). [2]) Ber. 52, 123 (1919).

Die Exaltation der Dispersion ist bei beiden Verbindungen gleich groß; im Brechungsvermögen ist die Übereinstimmung nicht so vollkommen, da von den Werten des Chlorderivates wegen der hohen Beobachtungstemperatur ein Betrag von etwa 0,3 abgezogen werden muß. Doch ist auch dann der Unterschied so gering, daß an der Zugehörigkeit des neuen Körpers zur Gruppe der Cumaranone kein Zweifel besteht.

o-[α-Oxy-isobutyro]-p-chlor-phenol. Das alkalische Filtrat vom Cumaranon ließ beim Ansäuern ein Öl fallen, das nach dem Trocknen in Äther und Verjagen des Lösungsmittels zunächst flüssig blieb, über Nacht aber erstarrte. Aus verdünntem Alkohol erhielt man Blättchen vom Schmp. 73°, die sich als identisch mit dem auf dem ersten Weg gewonnenen Präparat erwiesen. Die Ausbeute betrug annähernd 50% der Theorie.

0,1708 g verbrauchten 8,0 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3Cl$:		Gefunden:
Cl	16,5	16,6 %

Auch das Semicarbazon und das Diacetat der Substanz stimmten in ihren Eigenschaften mit den früheren Proben überein.

2. Bicyclische Ketone aus o-Kresol

Bearbeitet von **H. Baum**

Isobuttersäure-o-kresylester. Wurde aus den Komponenten und Phosphoroxychlorid in der üblichen Weise dargestellt. Farbloses, stark lichtbrechendes Öl von angenehm ätherischem Geruch. $Sdp._{15}$ 112°.

0,1438 g gaben 0,3914 g CO_2 und 0,1039 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	74,1	74,2 %
H	7,9	8,1 „ .

$d_4^{16,6} = 1{,}0036$. — $d_4^{20} = 1{,}001$. — $n_\alpha = 1{,}48874$, $n_{He} = 1{,}49262$, $n_\beta = 1{,}50222$, $n_\gamma = 1{,}51040$ bei 16,6°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4911$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{14}O^{<}O''_{=3}$ (178,11)	50,72	51,05	1,08	1,72
Gef.	51,20	51,54	1,19	1,91
E M	+0,40	+0,49	+0,11	+0,19
E Σ	+0,27	+0,28	+10 %	+11 %

o-Isobutyro-o-kresol. Äquimolekulare Mengen Ester und Aluminiumchlorid erhitzte man bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung auf 100—110°, arbeitete das Reaktionsprodukt in bekannter Weise auf und behandelte mit Wasserdampf. Das übergegangene Öl enthielt neben dem gewünschten Phenol noch etwas unveränderten Ester und o-Kresol. Man nahm es in Äther auf, zog die ätherische Lösung erschöpfend mit Natronlauge aus, säuerte die Auszüge an, nahm wieder in Äther auf und dampfte darauf die Lösung ohne zu trocknen ein. Beim Verreiben des Rückstandes mit konzentrierter Natronlauge schied sich das gelbe Natriumsalz des Oxyketons ab, das man scharf absaugte und mehrfach mit Ligroin verrieb. Das aus dem Salz in Freiheit gesetzte o-Isobutyro-o-kresol ging unter 12 mm Druck als grünlichgelb gefärbtes Öl über. Die Ausbeute betrug etwa 20% vom Gewicht des angewandten Esters. Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

0,1295 g gaben 0,3531 g CO_2 und 0,0926 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	74,1	74,4%
H	7,9	8,0 „

$d_4^{20,4} = 1{,}0468$. — $d_4^{20} = 1{,}047$. — $n_\alpha = 1{,}53019$, $n_{He} = 1{,}53663$, $n_\beta = 1{,}55395$, $n_\gamma = 1{,}57256$ bei 20,4°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5368$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{14}O'O''\sqsubset_3$ (178,11)	50,60	50,93	1,07	1,72
Gef.	52,57	53,11	1,96	3,46
E M	+1,97	+2,18	+0,89	+1,74
E Σ	+1,11	+1,23	+83%	+101%

p-Isobutyro-o-kresol. Das bei der Dampfdestillation im Kolben zurückgebliebene Öl erstarrte beim Erkalten zu einem festen Kuchen, den man auf Ton abpreßte. Zur Reinigung wurde die Substanz teils im Vakuum destilliert — $Sdp._{12}$ 182° —, teils aus Benzol umkrystallisiert. Farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 122°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser. Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid.

0,1428 g gaben 0,3876 g CO_2 und 0,1033 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	74,1	74,0%
H	7,9	8,1 „

o-Isobutyro-o-kresyl-acetat. Das Acetylderivat der *ortho*-Verbindung wurde durch 3 stündiges Erhitzen des Phenols mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Natriumacetat dargestellt. Nach zweimaliger Destillation im Vakuum war die Substanz rein. Farbloses Öl vom $Sdp._{12}$ 152° bis 154°. Als Nebenprodukt war eine geringe Menge des folgenden Körpers entstanden.

0,1873 g gaben 0,4837 g CO_2 und 0,1195 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_3$:		Gefunden:
C	70,9	70,4 %
H	7,3	7,1 „

$d_4^{18,4} = 1{,}0755$. — $d_4^{20} = 1{,}074$. — $n_\alpha = 1{,}50985$, $n_{He} = 1{,}51436$, $n_\beta = 1{,}52583$, $n_\gamma = 1{,}53613$ bei 18,4°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5136$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{16}O\langle O''\rangle_3$ (220,13)	59,92	60,30	1,23	1,97
Gef.	61,20	61,66	1,61	2,63
E M	+1,28	+1,36	+0,38	+0,66
E Σ	+0,58	+0,62	+31 %	+34 %

β,β-Dimethyl-[2-acetoxy-3-methylbenzoyl]-aceton (K)
oder
2,3,3,8-Tetramethyl-2-acetoxy-chromanon (L)

6 g o-Isobutyro-o-kresol wurden mit 14 g Essigsäureanhydrid und 1—2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde in mäßigem Sieden erhalten. Man nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf, schüttelte mit überschüssiger Sodalösung durch und ließ den Äther über Nacht verdunsten. Den krystallinischen Rückstand preßte man auf Ton ab und krystallisierte die Substanz dann aus verdünntem Methylalkohol um. Kleine, hexagonale Nadeln vom Schmp. 64—65°. $Sdp._{15}$ = 162—165°. Die Ausbeute war fast quantitativ.

0,1632 g gaben 0,4120 g CO_2 und 0,1040 g H_2O.
0,1455 g „ 0,3670 g CO_2 „ 0,0924 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{18}O_4$:		Gefunden:	
C	68,7	68,9	68,8 %
H	6,9	7,7	7,1 „

Der Körper ist sehr empfindlich gegen Alkali; es gelang daher nicht, durch vorsichtige Verseifung in der Kälte die Stammsubstanz zu gewinnen, sondern es trat auch unter diesen

Bedingungen der bereits im allgemeinen Teil besprochene weitergehende Zerfall ein. Um die Spaltproduzte nachzuweisen, leitete man durch die alkalische Flüssigkeit kurze Zeit Wasserdampf und fügte zu dem einen Teil des Destillat essigsaures Semicarbazid, zum anderen salzsaures p-Nitrophenylhydrazin. Man erhielt auf diese Weise ein Semicarbazon, das, langsam erhitzt, bei 112° schmolz, und ein p-Nitrophenylhydrazon vom Schmp. 105°. Zum Vergleich stellte man Methyl-isopropyl-keton durch Oxydation des zugehörigen Carbinols dar und verwandelte es gleichfalls in jene Derivate. Die Identität der auf den verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate ergab sich aus der Übereinstimmung der Schmelzpunkte und aus den Mischproben.[1])

Nach dem Abtreiben des Ketons säuerte man die im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit an und reinigte die ausgeschiedene Säure durch Umkrystallisieren. Sie gab mit Eisenchlorid eine violette Färbung und besaß den für o-Homosalicylsäure angegebenen Schmp. 163—164°.

2,2,7-Trimethyl-cumaranon (M). Zu einer Lösung der oben beschriebenen Monoacetylverbindung in Schwefelkohlenstoff ließ man Brom im gleichen Mittel zutropfen. Etwa zwei Drittel der theoretisch erforderlichen Brommenge wurden sofort verschluckt, der Rest war beim Stehen im Licht nach 1 Tag verschwunden. Das nach dem Absaugen des Schwefelkohlenstoffs hinterbliebene dicke, schwach gelb gefärbte Öl versetzte man mit der zweifach molekularen Menge Ätzkali in Alkohol, wobei sich unter lebhafter Erwärmung reichlich Bromkalium abschied. Nach etwa $^1/_2$ Stunde saugte man den Alkohol im Vakuum ab, nahm das Bromkalium in Wasser auf, wartete, bis der sehr fein verteilte Niederschlag sich soweit zusammengeballt hatte, daß er abfiltriert werden konnte, preßte das Produkt auf Ton ab und destillierte es im Vakuum. Unter 10 mm Druck ging der Körper bei 102° über und erstarrte sofort zu einer weißen Masse. Derbe, farblose Krystalle aus verdünntem Methylalkohol. Schmp. 67—68,5°. Die Ausbeute betrug etwa 10% des angewandten Acetats.

[1]) Trasciatti [Gazz. chim. 29, II, 100 (1899)] fand den Schmelzpunkt des Semicarbazons bei 110°, Dakin (Chem. Zentralbl. 1908, I, 1260) den des p-Nitrophenylhydrazons bei 108—109°.

0,1271 g gaben 0,3510 g CO_2 und 0,0821 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2$:		Gefunden:
C	75,0	75,3 %
H	6,9	7,2 „

$d_4^{99,4} = 1{,}0021$; daraus $d_4^{100,6} = 1{,}0010$. — $n_\alpha = 1{,}50063$, $n_{He} = 1{,}50668$, $n_\beta = 1{,}52279$, $n_\gamma = 1{,}54003$ bei 100,6°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{12}O{<}O''{>}C_3$ (176,10)	48,54	48,85	1,03	1,67
Gef.	51,80	52,33	1,92	3,40
E M	+3,26	+3,48	+0,89	+1,73
E Σ	+1,85	+1,98	+86 %	+104 %
Gef. für 2,2,5-Trimethyl-cumaranon	+1,43	+1,52	+88 %	+104 %

Berücksichtigt man, daß an den EΣ-Werten der Refraktion des 2,2,7-Derivates wegen der hohen Temperatur die Korrektur von etwa −0,3 angebracht werden muß, so ist die Übereinstimmung vortrefflich.

Das Semicarbazon des Cumaranons bildet sich sehr träge, auch wenn man das Reaktionsgemisch auf einer Temperatur von 40—50° hält. Farblose, kleine Kryställchen aus siedendem Alkohol. Schmilzt, je nach der Art des Erhitzens, um 240° herum.

0,0246 g gaben 3,7 ccm N bei 11° und 774 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_2N_3$:		Gefunden:
N	18,0	18,2 %

Das alkalilösliche Produkt, das neben dem Cumaranon bei der Behandlung des Bromids mit Natronlauge entstanden war, siedete bei der zweiten Destillation unter 12 mm Druck im wesentlichen bei 142—152° und war vermutlich unreines o-Oxyisobutyro-o-kresol, worauf auch die Violettfärbung mit Eisenchlorid hindeutete. Es gelang aber nicht, aus dem Gemisch die reine Verbindung zu isolieren. Die Menge des alkalilöslichen Produktes betrug etwa 80% vom Gewicht des Acetats.

3,8-Dimethyl-chromanon (N). 30 g der bromierten Acetylverbindung und 150 g Diäthylanilin kochte man 5 Stdn. unter Rückfluß, neutralisierte das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt mit Schwefelsäure 1:2, nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf, wusch mit Wasser, trocknete über Chlorcalcium

und rektifizierte zum Schluß. Unter 18 mm Druck ging bei 145° ein Öl über, das augenblicklich zu einer schwach rosa gefärbten Krystallmasse erstarrte. Große, farblose, hexagonale Tafeln aus Ligroin. Schmp. 65—66°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1099 g gaben 0,3031 g CO_2 und 0,0711 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2$:		Gefunden:
C	75,0	75,2 %
H	6,9	7,2 „

Die Bildung des Semicarbazons war nach 3 Stunden vollendet. Krystallinisches Pulver aus siedendem Alkohol. Schmp.: etwa 220°.

0,0949 g gaben 14,6 ccm N bei 17° und 774 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_2N_3$:		Gefunden:
N	18,0	18,1 %

Anhang: o-Isobutyro-p-kresol

Bearbeitet von **R. Hess**

Von diesem Körper sind bis jetzt nur die physikalischen Konstanten mitgeteilt worden.[1]) Im Anschluß an das oben erwähnte isomere Derivat des o-Kresols sei er hier samt einigen Abkömmlingen etwas eingehender beschrieben.

Die Substanz wurde seinerzeit[2]) durch Reduktion des o-[α-Brom-isobutyro]-p-kresols mit Zinkstaub und Essigsäure gewonnen; auch beim Kochen des genannten Bromids mit Diäthylanilin bildete es sich in geringer Menge.[3])

Im großen stellt man die Verbindung am bequemsten aus dem Isobuttersäureester des p-Kresols durch Friessche Verschiebung dar. Man erhitzt zu diesem Zweck den Ester mit der doppelten Menge Aluminiumchlorid 4—5 Stunden auf 140—150°, arbeitet in der üblichen Weise auf und rektifiziert zum Schluß im Vakuum. Es geht zunächst ein kleiner Vorlauf über, der unveränderten Ester und p-Kresol enthalten kann, dann folgt innerhalb von etwa 10 Graden die Hauptmenge; beispielsweise von 115—125° unter 10 mm Druck oder von

[1]) Ann. Chem. **408**, 251 (1915).
[2]) Ber. **47**, 2335 (1914).
[3]) Ber. **53**, 429 (1920).

125—135° unter 20 mm Druck. Auch bei wiederholter Destillation pflegt die Substanz nicht scharf zu sieden, sondern zwischen 5—6 Graden überzugehen, doch genügen derartige Präparate für die Darstellung von Derivaten.

Ganz rein gewinnt man den Körper aus seinem Semicarbazon, das man bei genügend langer Einwirkungsdauer in guter Ausbeute erhält. Als man z. B. 45 g des Oxyketons in alkoholisch-wäßriger Lösung mit der nötigen Menge von salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat bei lauer Wärme stehen ließ, hatten sich nach 4 Tagen 25 g Semicarbazon abgeschieden; weitere 10 g wurden nach dem Abdestillieren des Alkohols aus der Mutterlauge gewonnen. Um festzustellen, ob das daneben noch vorhandene Öl unverändertes Ausgangsmaterial sei, trieb man es mit Wasserdampf über, rektifizierte einmal im Vakuum — $Sdp._{11}$ 119—126° — und setzte es von neuem mit Semicarbazid an. So gewann man nochmals 10 g eines Semicarbazons, das mit dem zuerst gewonnenen Präparat identisch war. Die Gesamtausbeute betrug somit 80% d. Th.

Aus dem Semicarbazon erhält man das freie Keton am besten durch Verreiben mit kalter konzentrierter Salzsäure. Man reinigt in ätherischer Lösung und destilliert im Vakuum. 25 g Semicarbazon lieferten 19 g Keton, die bei der zweiten Destillation unter 10 mm Druck konstant bei 124—125° siedeten. Unter gewöhnlichem Druck liegt der Siedepunkt bei 250—251°. Die Substanz ist ein farbloses Öl von angenehm süßlichem Geruch und gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Von 2 n-Natronlauge wird das Öl nur spärlich mit gelber Farbe aufgenommen; beim Verdünnen mit Wasser geht es zum größten Teil in Lösung.

0,1559 g gaben 0,4234 g CO_2 und 0,1110 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	74,2	74,1 %
H	7,9	8,0 „

Das Semicarbazon läßt sich am besten aus Essigester umkrystallisieren. Bei raschem Abkühlen der heißen Lösung scheidet es sich in feinen, glänzenden Nädelchen aus; bei langsamem Erkalten bildet es kleine, aber derbe, glasglänzende, durchsichtige Krystalle. Mäßig rasch erhitzt schmilzt die Substanz bei 193—194°. In dünner Natronlauge löst sie sich

farblos auf; starkes Alkali fällt aus dieser Lösung das Natriumsalz als weiße Krystallmasse aus. Säuert man eine dünne alkalische Lösung an, so bleibt sie zunächst klar; dann scheidet sich allmählich das Semicarbazon in glänzenden, gut ausgebildeten Kryställchen ab.

0,1428 g gaben 23,2 ccm N bei 22° und 762 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{17}O_2N_3$:		Gefunden:
N	17,9	18,4 %

Oxim. 2,5 g Keton, 1,57 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 2,2 g Ätznatron blieben in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur 2 Tage stehen. Nach dem Verjagen des Alkohols fällte man das Oxim mit Salzsäure aus und krystallisierte es aus verdünntem Methylalkohol oder Benzol um. Schmp. 149—150°.

0,2401 g gaben 16,2 ccm N bei 21° und 764 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_2N$:		Gefunden:
N	7,3	7,7 %

Phenylhydrazon. Eine alkoholische Lösung von 1 Molg. Keton und $1^1/_{10}$ Molg. essigsaurem Phenylhydrazin ließ man 1 Tag auf dem Wasserbad stehen. Beim Eingießen in Wasser fiel ein Öl aus, das bald erstarrte. Nach Verreiben mit Petroläther wurde die Substanz aus Benzol umkrystallisiert. Perlmutterglänzende, weiße Blättchen vom Schmp. 126,5—127,5°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Benzol.

0,1058 g gaben 9,7 ccm N bei 20° und 766 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{20}ON_2$:		Gefunden:
N	10,4	10,6 %

3. Bicyclische Ketone aus as. m-Xylenol

Bearbeitet von **H. Lorenz**

Isobuttersäure-*as.* *m*-xylenylester. Aus den Komponenten und Phosphoroxychlorid. Leichtflüssiges, gelbliches Öl vom Sdp. 245°.

0,1106 g gaben 0,3038 g CO_2 und 0,0841 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	75,0	74,9 %
H	8,4	8,5 „

o-Isobutyro-*as.* *m*-xylenol. 75 g Ester und 50 g Aluminiumchlorid erhitzte man langsam im Ölbade auf 120° und hielt das Gemisch auf dieser Temperatur, bis keine Salzsäure mehr entwich, was ungefähr 3 Stunden dauerte. Man arbeitete in der üblichen Weise auf, trennte das Phenol von etwas Xylenol und Isobuttersäure durch Schütteln seiner ätherischen Lösung mit verdünnter Natronlauge und rektifizierte. Fast alles ging unter 13 mm Druck bei 129—131° als gelbliches Öl über. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 70% d. Th. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung der Substanz rein blau.

0,1766 g gaben 0,4835 g CO_2 und 0,1333 g H_2O.
0,1758 g „ 0,4848 g CO_2 „ 0,1319 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2$:		Gefunden:	
C	75,0	74,7	75,2 %
H	8,4	8,4	8,4 „

$d_4^{14,0} = 1{,}0334$. — $d_4^{20} = 1{,}028$. — $n_\alpha = 1{,}52910$, $n_{He} = 1{,}53555$, $n_\beta = 1{,}55321$, $n_\gamma = 1{,}57189$ bei 14,0°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5729$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{16}O'O''\overline{\ }_3$ (192,13)	55,20	55,55	1,14	1,83
Gef.	57,35	57,93	2,17	3,81
E M	+2,15	+2,38	+1,03	+1,98
E Σ	+1,12	+1,24	+90 %	+108 %
Gef. für o-Isobutyro-p-kresol	+1,18	+1,29	+89 %	+106 %

Zur Darstellung der Acetylverbindung des Phenols kochte man es 2 Stunden mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und rektifizierte darauf das Gemisch im Vakuum. Unter 14 mm Druck ging das Acetat als hellgelbes Öl bei 150° bis 152° über.

0,1962 g gaben 0,5147 g CO_2 und 0,1360 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{18}O_3$:		Gefunden:
C	71,8	71,6 %
H	7,7	7,8 „

2,2,5,7-Tetramethyl-cumaranon (H). Als ein nicht ganz reines Präparat einfach gebromten Isobutyro-xylenols andauernd mit starker Kalilauge gekocht wurde, sublimierte allmählich in das Rohr des Kühlers eine geringe Menge feiner, weißer Krystalle. Unter einem Druck von 13 mm siedete der Körper bei 118—120° und schied sich aus Petroläther in farb-

losen, durchsichtigen Blättchen ab. Schmp. 68—69°. Im allgemeinen sehr leicht löslich; in Laugen unlöslich.

0,1096 g gaben 0,3033 g CO_2 und 0,0741 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	75,7	75,5 %
H	7,4	7,6 „

Als Hauptprodukt war anscheinend o-Oxyisobutyro-xylenol entstanden, doch konnte die Substanz nicht rein erhalten werden. Auf Zusatz von Eisenchlorid trat eine indigblaue Färbung ein.

3,6,8-Trimethyl-chromanon (I). Eine andere Probe des Brom-isobutyro-xylenols wurde 6 Stunden mit der 5 fachen Menge Diäthylanilin gekocht. Es entstand ein Gemisch alkalilöslicher und -unlöslicher Produkte, die man durch Claisensche Lauge trennte. Der alkaliunlösliche Teil lieferte ziemlich rasch und in guter Ausbeute ein Semicarbazon, das durch mehrfaches Auskochen mit Wasser und Alkohol gereinigt wurde. Schwach gelbliches Pulver, das, je nach dem Erhitzen, zwischen 232° und 235° schmilzt.

0,0971 g gaben 0,2246 g CO_2 und 0,0620 g H_2O.
0,1045 g „ 15,1 ccm N bei 12° und 757 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{17}O_2N_3$:		Gefunden:
C	63,1	63,1 %
H	6,9	7,1 „
N	17,0	17,0 „

Beim Verseifen des Semicarbazons mit 30 proz. Schwefelsäure erhielt man ein farbloses Öl, das nicht fest zu bekommen war. Zu weiteren Versuchen reichte die geringe Menge nicht aus.

4. 5,7-Dimethyl-cumaranon und 5-Nitro-cumaranon

Bearbeitet von **H. Lorenz**

Das Semicarbazon des 5,7-Dimethyl-cumaranons[1]) bildet sich sehr rasch und kann aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert werden. Feine, verfilzte Nädelchen, die unscharf bei 235° schmelzen.

[1]) Fries u. Finck, Ber. 41, 4279 (1908).

0,1104 g gaben 18,4 ccm N bei 13° und 745 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2N_3$:		Gefunden:
N	19,2	19,2 %

Als dieses Semicarbazon 3 Tage lang mit überschüssigem Semicarbazid bei 40—50° behandelt wurde, blieb es völlig unverändert.

p,p'-Dinitroosazon des 2-Oxy-3,5-dimethyl-phenyl-glyoxylaldehyds. Als 5,7-Dimethyl-cumaranon (1 Molg.) und salzsaures p-Nitrophenylhydrazin (gut 2 Molg.) in wäßrig-alkoholischer Lösung vermischt wurden, entstand sofort ein Krystallbrei. Man erwärmte das Gemisch einige Stunden auf dem Wasserbade und reinigte das abfiltrierte Reaktionsprodukt durch Auskochen mit Alkohol, in den nur eine sehr geringe Menge von ihm hineinging. Der Schmelzpunkt des braunroten Pulvers hing von der Art des Erhitzens ab; ein aus Eisessig umkrystallisiertes Präparat schmolz im Mittel bei 270°.

0,1135 g gaben 12,8 ccm N bei 11° und 749 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_5N_4$:		Gefunden:
N	13,3	13,1 %

Chloressigsäure-p-nitro-phenylester. Je 20 g p-Nitrophenol und Chloracetylchlorid wurden 4 Stunden im Ölbade auf 135° erhitzt. Das feste Reaktionsprodukt krystallisierte man nach dem Abpressen auf Ton aus Benzin um. Kleine, weiße Blättchen vom Schmp. 94°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Benzin.

0,1430 g verbrauchten 6,55 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_8H_6O_4NCl$:		Gefunden:
Cl	16,5	16,2 %

Als 15 g des Esters mit 25 g Aluminiumchlorid langsam auf 100° erhitzt wurden, trat plötzlich mit explosionsartiger Heftigkeit eine Umsetzung ein, bei der die Substanz zum größten Teil aus dem Gefäß herausgeschleudert wurde. Auch wenn man mit kleineren Mengen arbeitete, war die Reaktion lebhaft, und es entstand regelmäßig eine schwarze Schmiere, aus der kein einheitlicher Körper isoliert werden konnte.

o-Chloraceto-p-nitro-phenol. Zu einer Auflösung von 6 g o-Chloraceto-phenol in 30 ccm Eisessig ließ man 3,9 ccm konzentrierte Salpetersäure tropfen und erwärmte dann auf dem Wasserbade. Die Flüssigkeit färbte sich rot und es schieden

sich Krystalle ab, die man mehrfach aus Eisessig umkrystallisierte. Farblose Prismen vom Schmp. 163—164°. In Alkohol und Eisessig mäßig löslich, in Benzin schwer.

0,1418 g verbrauchten 6,6 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_8H_6O_4NCl$:		Gefunden:
Cl	16,5	16,5 %

Aus der Mutterlauge fielen beim Ausspritzen mit Wasser unscharf schmelzende Produkte aus; das isomere *ortho*-Nitroderivat konnte aus ihnen nicht gewonnen werden.

5-Nitro-cumaranon. Als man das Chloraceto-nitrophenol in alkoholisch-wäßriger Lösung mit der doppelten Gewichtsmenge Natriumacetat kochte, bildete sich eine Substanz, die bei 210° schmolz. Da der hohe Schmelzpunkt auf ein Kondensationsprodukt hinwies, wurde der Körper nicht weiter untersucht.

Besser verlief ein Versuch, bei dem man zu einer wäßrig-acetonischen Lösung des Nitrokörpers in der Kälte 2n-Natronlauge zufließen ließ, bis die alkalische Reaktion bestehen blieb. Man verdunstete den größten Teil des Acetons, gab zum Rückstand etwas Salzsäure und leitete Wasserdampf durch. Es ging ein weißer Körper über, der unlöslich in Alkali war und keine Spur von Halogen enthielt. Die Analyse bestätigte, daß das gewünschte Nitro-cumaranon vorlag.

0,0860 g gaben 6,0 ccm N bei 24° und 748 mm.

Berechnet für $C_8H_5O_4N$:		Gefunden:
N	7,8	7,9 %

Lange, durchsichtige Tafeln aus Schwerbenzin. Schmp. 152°. Mäßig löslich in Alkohol, schwer in Benzin.

Aus 2 g Oxyketon wurden nur 0,2 g des Cumaranons gewonnen. Weitere Versuche, bei denen die Arbeitsbedingungen mehrfach geändert wurden, lieferten noch geringere Ausbeuten; hauptsächlich entstanden wieder hochschmelzende Kondensationsprodukte. Auf die genauere Untersuchung des Nitrocumaranons mußte daher verzichtet werden.

V. Verschiedene Versuche

Bearbeitet von **H. Baum**

Aus p-Kresol, Diphenylessigsäure und Phosphoroxychlorid erhielt man nach bekanntem Verfahren in guter Ausbeute den

Diphenylessigsäure-p-kresylester, der aus Alkohol in weißen Nadeln krystallisiert und bei 76° schmilzt.

0,0810 g gaben 0,2472 g CO_2 und 0,0427 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2$:		Gefunden:
C	83,4	83,2 %
H	6,0	5,9 „

Zur Umlagerung in das isomere Oxyketon erhitzte man den Ester 1 Stunde mit Aluminiumchlorid auf einem lebhaft siedenden Wasserbade. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes schied sich ein gelbes Öl ab, das in verdünntem und konzentriertem Alkali vollkommen unlöslich war. Durch Verreiben mit Methylalkohol gewann man daraus einen flockigen Körper, der sich auf keine Weise umkrystallisieren ließ.

Der Analyse nach konnte die Substanz isomer mit dem Ausgangsmaterial sein oder 2 Wasserstoffatome weniger enthalten.

0,0959 g gaben 0,2943 g CO_2 und 0,0500 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2$:		Gefunden:
C	83,4	83,7 %
H	6,0	5,8 „

Berechnet für $C_{21}H_{16}O_2$: C 84,0, H 5,4 %.

Der Körper wurde nicht weiter untersucht.

In analoger Weise wurde der Dibenzylessigsäure-p-kresylester dargestellt. Das Rohprodukt war anfangs ölig, erstarrte aber unter Wasser und wurde nach dem Verreiben mit Natronlauge aus Methylalkohol umkrystallisiert. Weiße Prismen vom Schmp. 78—79°. Die Ausbeute betrug 90 % d. Th.

0,0892 g gaben 0,2731 g CO_2 und 0,0506 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{22}O_2$:		Gefunden:
C	83,6	83,5 %
H	6,7	6,3 „

Bei den Umlagerungsversuchen wurde der Ester mit Aluminiumchlorid einmal auf dem Wasserbade, ein anderes Mal auf 140° erhitzt. In beiden Fällen trat eine heftige Umsetzung ein, die nach 1 Stunde vollendet war. Das Reaktionsprodukt war jedesmal ein alkaliunlösliches Öl, das sich auch gegen kochende alkoholische Lauge indifferent verhielt. Es wurde daher gleichfalls nicht weiter untersucht.

Zur Darstellung des Chloressigsäure-o-oxydiphenylesters erhielt man eine Mischung äquimolekularer Mengen

von o-Oxydiphenyl und Chloressigsäure 3 Stunden im gelinden Sieden. Nach der üblichen Aufarbeitung und Reinigung rektifizierte man den Ester im Vakuum. Unter 20 mm Druck ging er bei 198—200° als schwach gelblich gefärbtes Öl über. Ausbeute: 80% d. Th.

0,1651 g verbrauchten 6,8 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2Cl$:		Gefunden:
Cl	14,4	14,6 %

Um das isomere Oxyketon zu gewinnen, erhitzte man ungefähr gleiche Mengen Ester und Aluminiumchlorid im Ölbade auf 130°. Wieder fand eine heftige Reaktion statt, und schon nach $^1/_4$ Stunde wurde kein Chlorwasserstoff mehr entwickelt. Bei der Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eis und konzentrierter Salzsäure entstand eine schwarze Schmiere, aus der sich schließlich ein Körper herausarbeiten ließ, der aus Eisessig in äußerst feinen Nädelchen krystallisierte. Er schmolz sehr unscharf bei etwa 275°, war halogenfrei; unlöslich in Laugen und besaß die Zusammensetzung eines Phenyl-cumaranons, jedoch das doppelte Molekulargewicht.

0,1949 g gaben 0,5718 g CO_2 und 0,0905 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2$:		Gefunden:
C	80,0	80,0 %
H	4,8	5,2 „

0,0064 g in 0,0484 g Campher gaben eine Schmelzpunktserniedrigung von 12,5°.[1])

Berechnet für $C_{28}H_{20}O_4$:		Gefunden:
Mol.-Gew.	420	423

In den meisten organischen Mitteln schwer löslich oder unlöslich. Wird von konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen.

Auch dieser Körper war für den Zweck der Arbeit ohne Bedeutung.

[1]) Bestimmung von Herrn Dr. Mauss.

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen

Über Cyclohexylaniline

Von

M. Busch und **Fritz Gebelein**

(Eingegangen am 27. Oktober 1926)

Cyclohexylaniline hat man bisher bei der katalytischen Hydrierung von Anilin erhalten. Das Verfahren verdankt man bekanntlich Sabatier und Senderens[1]), die beim Überleiten von Anilindampf und Wasserstoff über hoch erhitztes, fein verteiltes Nickel ein Gemisch von hauptsächlich 3 Aminen erhielten und zwar: Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin und Cyclohexylanilin, außerdem waren neben anderen Produkten Ammoniak, geringe Mengen von unverändertem Anilin und endlich noch Diphenylamin nachzuweisen. Die Angabe der französischen Forscher über das Cyclohexylanilin deuten darauf hin, daß ihr Präparat nicht rein war (vgl. beim Chlorid im experimentellen Teil). Späterhin hat Fouque[2]) für das beim Verfahren von Sabatier und Senderens resultierende Basengemisch ein — übrigens recht langwieriges — Trennungsverfahren ausgearbeitet und die dabei gewonnenen Basen eingehend untersucht.

Die Wasserstoffbehandlung von Arylaminen in kolloider Platinlösung führt nach Skita und Berendt[3]) zu einer erschöpfenden Hydrierung. Ein praktisch brauchbares Verfahren zur Gewinnung von Cyclohexylanilinen, halbseitig hydrierten Diphenylaminen, ist also bisher nicht bekannt geworden. Da derartige Basen aber nach verschiedener Richtung unser Interesse beanspruchen, haben wir ihre Darstellung auf direktem Wege, d. h. aus Anilinen und dem jetzt technisch zugänglichen

[1]) Chem. Zentralbl. **1904**, I, 884.
[2]) Chem. Zentralbl. **1918**, I, 1151; ebenda **1921**, III, 1415.
[3]) Ber. **52**, 1519 (1919).

Bromcyclohexan versucht. In Alkohol wirken diese Komponenten kaum aufeinander ein, erhitzt man sie aber direkt miteinander bis annähernd zum Siedepunkt des Bromids, wobei man zur Bindung der Halogenwasserstoffsäure die doppelte molekulare Menge an Amin verwendet, so vollzieht sich der Prozeß

$$2\,C_6H_5.NH_2 + C_6H_{11}Br = C_6H_5.NH.C_6H_{11} + C_6H_5NH_2.HBr$$

in kurzer Frist, allerdings macht sich dabei eine unerwünschte Nebenreaktion geltend, indem unter dem Einfluß der Base ein Teil des Bromcyclohexans unter Abspaltung von Bromwasserstoff in Cyclohexen übergeführt wird. Dadurch wird die Ausbeute an sekundärer Base naturgemäß beeinträchtigt, immerhin erreicht sie beim Cyclohexylanilin 60% der berechneten.

Gleich dem Cyclohexylanilin wurden auch die drei isomeren Cyclohexyltoluidine gewonnen. Während bei der Paraverbindung ähnliche Mengen an sekundärer Base anfielen wie beim Anilin, war die Ausbeute bei dem Metaderivat etwas geringer, sank aber beim Orthotoluidin auf fast die Hälfte, zugleich stieg die Menge des nebenher entstehenden Cyclohexens in ähnlichem Verhältnis an. Die orthoständige Methylgruppe macht sich also auch hier in bezug auf den Eintritt des Cyclohexyls durch Reaktionshemmung geltend.

Auch im Monomethylanilin ließ sich der Imidwasserstoff durch Cyclohexyl ersetzen, dagegen scheinen für die Einführung eines zweiten Cyclohexyls in das Cyclohexylanilin die räumlichen Verhältnisse in der Molekel sehr ungünstig zu liegen, jedenfalls konnten wir beim Erhitzen von Cyclohexylanilin mit Bromcyclohexan das Dihexylanilin in der Reaktionsmasse nicht finden. Cyclohexylanilin wie Cyclohexyl-o- und -m-toluidin bilden bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssige Öle von schwach aromatischem Geruch, die etwa 160° höher sieden wie die entsprechenden primären Basen und bei längerem Verweilen an der Luft sich rötlich färben. Das Cyclohexyl-p-toluidin krystallisiert in Blättchen vom Schmp. 40°. Die Basizität erscheint gegenüber den primären Basen etwas abgeschwächt, da auch die — übrigens durchweg gut krystallisierenden — mineralsauren Salze durch Wasser partiell zerlegt werden. Die Chloride sind in Wasser erheblich schwerer

löslich wie die der primären Amine, im Gegensatz zu letzteren auch löslich in Chloroform.

Die Acylderivate zeichnen sich meist durch gutes Krystallisationsvermögen aus, sind also zur Identifizierung geeignet. Mit Diazoniumsalzen kuppeln die neuen Basen direkt zu Aminoazoverbindungen. Charakteristisch für die Cyclohexylaniline ist die Leichtigkeit, mit der sie sich nitrieren lassen, und das gute Krystallisationsvermögen der Nitroderivate. Während Cyclohexylanilin und Cyclohexyl-m-toluidin in kalter Salpetersäure gleich zwei Nitrogruppen aufnehmen, erhält man unter den gleichen Bedingungen bei Cyclohexyl-o- und -p-toluidin Gemische von Di- und Trinitroderivaten, welch letztere beim Erwärmen der Basen mit Salpetersäure ausschließlich anfallen.

Beschreibung der Versuche

Cyclohexylanilin,
$C_6H_5 . NH . C_6H_{11}$

Bromcyclohexan (30 g) wird mit der für 2 Mol. berechneten Menge Anilin (40 g) in einem Kolben mit Luftkühler im Paraffinbad auf 140—150° erhitzt. Nach kurzer Zeit setzt eine ziemlich lebhafte Reaktion ein, die Masse beginnt zu sieden und bald kommen Krystallblättchen (HBr-Anilin) zur Abscheidung. Wenn die Krystallbildung nicht mehr zunimmt, was nach etwa $^1/_2$ Stunde der Fall, ist die Umsetzung beendet. Nun wird der Kolbeninhalt mit konzentrierter Lauge versetzt, das abgeschiedene ölige Basengemisch mit Äther aufgenommen und nach dem Abdestillieren des Äthers fraktioniert. Hierbei gehen zunächst etwas Cyclohexen und geringe Mengen noch unveränderten Bromcyclohexans über, die Temperatur steigt schnell auf 180° und nun siedet das überschüssige, bzw. bei der Reaktion als bromwasserstoffsaures Salz abgeschiedene Anilin ab. Darauf folgt bei 180—200° ein Gemisch von Anilin und etwas Cyclohexylanilin. Der über 200° siedende Rest erwies sich als fast reines Cyclohexylanilin.

Das von 180—200° übergegangene Gemisch läßt sich trennen auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Chloride in Wasser. Man behandelt das Produkt mit warmer ver-

dünnter Salzsäure; aus der Lösung schießt dann zunächst das ziemlich schwer lösliche Cyclohexylanilin-chlorid in Nadeln an. — Die Gesamtausbeute an reinem Cyclohexylanilin beträgt 50—60% der berechneten.

Das Cyclohexylanilin bildet ein schwach gelbliches Öl, das sich bei längerem Verweilen an der Luft rötlich färbt; es siedet unter 50 mm Druck bei 220°, unter gewöhnlichem Druck bei 275°, jedoch macht sich bei dieser Temperatur schon geringe Zersetzung bemerkbar. Die Base erstarrte nach längerer Zeit in Kältemischung nicht, Sabatier und Senderens (a. a. O.) geben einen Schmelzpunkt von 10° an.

Das salzsaure Salz, $C_6H_5(C_6H_{11})NH.HCl$, erhält man aus der verdünnten salzsauren Lösung der Base in schönen, weißen Nadeln, die entgegen der Mitteilung von Sabatier und Senderens sich als recht beständig erwiesen, auch die von genannten Forschern angegebenen Farbreaktionen — mit Salpetersäure intensiv blau, mit Chromsäure purpurrot — konnten nicht beobachtet werden. Wir vermuten deshalb, daß das von Sabatier und Senderens erhaltene Präparat noch etwas Diphenylamin enthielt. Das Salz wird in reinem Wasser partiell zerlegt; es ist schwer löslich in kaltem, leicht in heißem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser, ferner wird es auch von Alkohol und Chloroform leicht aufgenommen. Der Schmelzpunkt wurde bei 210° gefunden; Fouque[1]) gibt 198° an. Zur Kontrolle wurde noch eine N- und Cl-Bestimmung ausgeführt.

0,9941 g gaben 0,6807 g AgCl.
0,1075 g „ 6,7 ccm N bei 24,5° und 737 mm, 33% KOH.

Berechnet für $C_{12}H_{18}NCl$:		Gefunden:
Cl	16,8	16,9 %
N	6,6	6,81 „

Das schwefelsaure und salpetersaure Salz, das Pikrat, die Acetyl- und die Benzoylverbindung entsprechen den Angaben, die Fouque gemacht hat.

Das oxalsaure Salz, $[C_6H_5(C_6H_{11})NH]_2.C_2H_2O_4$, scheidet sich aus einer gesättigten Lösung von Cyclohexylanilinchlorid auf Zusatz eines großen Überschusses konzentrierter Ammon-

[1]) Chem. Zentralbl. 1921, III, 1415.

oxalatlösung in feinen, weißen, zu Drusen vereinigten Nädelchen ab. Schmp. 186° (Zersetzung).

0,1432 g gaben 8,3 ccm N bei 20° und 747 mm; 33% KOH.

Berechnet für $C_{26}H_{36}N_2O_4$:		Gefunden:
N	6,36	6,52 %

Das Platinsalz, $[C_6H_5(C_6H_{11}).NH]_2PtCl_6$, wird beim Versetzen einer Lösung von Cyclohexylanilinchlorid mit Platinchlorid in schönen, orangegelben Nadeln erhalten. Es beginnt gegen 190° sich schwarz zu färben und zersetzt sich bei etwa 223° unter Gasentwicklung.

0,0798 g gaben 0,0200 g Pt.

Berechnet für $C_{24}H_{36}N_2Cl_6Pt$:		Gefunden:
Pt	25,65	25,06 %

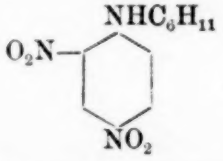
Phenylsulfo-cyclohexyl-anilin,
$C_6H_5(C_6H_{11})N.SO_2.C_6H_5$

Gibt man zur Lösung des Cyclohexylanilinchlorids in Wasser Phenylsulfochlorid und Kalilauge, so bildet sich beim Schütteln eine krystalline, klumpige Masse von Phenylsulfocyclohexylanilin. Man kocht, bis der Geruch des Phenylsulfochlorids verschwunden ist, krystallisiert die entstandene Verbindung aus Alkohol um und erhält so wasserhelle Blätter vom Schmp. 147°.

0,2243 g gaben 8,8 ccm N bei 16° und 741 mm; 33% KOH.

Berechnet für $C_{18}H_{21}NO_2S$:		Gefunden:
N	4,44	4,46 %

Monocyclohexyldinitroanilin,



Versetzt man Monocyclohexylanilinchlorid mit der 4- bis 5fachen Menge konzentrierter Salpetersäure und schüttelt kräftig, so geht das anfangs entstandene Nitrat mit gelber Farbe in Lösung. Nach einigen Augenblicken trübt sich die Lösung und es scheidet sich ein gelber krystalliner Körper aus. Auf Zugabe von Wasser erstarrt das Reaktionsgemisch

krystallinisch. Die Nitroverbindung krystallisiert aus heißem Alkohol in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 156° und ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, in heißem Wasser sehr schwer, in Äther und Alkohol ziemlich schwer, in Benzol und Eisessig leicht löslich.

Wenn bei der Darstellung nicht genau nach Vorschrift gearbeitet wird, etwa zu bald oder zu spät mit Wasser verdünnt wird, oder die Temperatur zu hoch steigt, so erhält man leicht harzige Massen, die sich zwar umkrystallisieren lassen, aber das Produkt hat dann eine olivgrüne bis rotbraune Farbe, die auch durch öfteres Umkrystallisieren nicht verschwindet. Der Schmelzpunkt stimmt aber mit dem anderen überein, so daß Isomerieverhältnisse nicht in Betracht kommen.

Man kann bei der Darstellung auch von der Lösung des Chlorids ausgehen und diese mit Salpetersäure erwärmen. Jedoch muß man hierbei die Reaktion durch schnelles Abkühlen unterbrechen, sobald sich die Lösung zu trüben beginnt. Man erhält hier aber leicht harzige Massen, so daß diese Art der Darstellung nicht zu empfehlen ist, wenn man festes Chlorid zur Verfügung hat. Die Analyse ergab Werte für eine Dinitroverbindung.

0,1167 g gaben 16,7 ccm N bei 20° und 739 mm, 33% KOH.

Berechnet für $C_{12}H_{15}N_3O_4$:	Gefunden:
N 15,88	15,9%

Metanitrobenzalcyclohexylphenylhydrazon,

$$C_6H_5(C_6H_{11})N{-}N{=}CH.C_6H_4.NO_2$$

Versetzt man die wäßrige Lösung des Monocyclohexylanilinchlorids in der Kälte mit Nitrit, so scheidet sich eine schwach gelbliche Masse ab. Schmp. 35°. Es ist das von Fouque beschriebene Nitrosamin, $C_6H_5(C_6H_{11})N{-}NO$, welches bei der Reduktion mittels Zink und Salzsäure unter Ammoniakabspaltung wieder in das sekundäre Amin übergeht.

Löst man jedoch das Nitrosamin in Eisessig und gibt unter Kühlung (die Temperatur darf nicht über 15° steigen) langsam Zinkstaub hinzu, bis eine abfiltrierte Probe mit Wasser sich nicht mehr trübt, versetzt dann mit konzentrierter Lauge bis zur Lösung des ausgeschiedenen Zinkhydroxyds, so erhält man eine ölige Base, die Fehlingsche Lösung beim

Erwärmen reduziert. Es muß also bei der Reduktion ein sekundäres Hydrazin entstanden sein, das aus der ätherischen Lösung der Base auch als krystallines Chlorid isoliert werden kann. Mit Benzaldehyd erhält man aus der alkoholischen Lösung des Salzes ein öliges Hydrazon. Mit Metanitrobenzaldehyd entsteht ein chromgelbes, in schönen Nadeln krystallisierendes Hydrazon vom Schmp. 78°, das nach der Analyse die erwartete Zusammensetzung eines Metanitrobenzalcyclohexylphenylhydrazons, $(C_6H_5(C_6H_{11})N—N=CHC_6H_4NO_2)$ aufwies.

0,1125 g gaben 13,5 ccm N bei 25° und 741 mm; 33% KOH.

Berechnet für $C_{19}H_{21}N_3O_2$:		Gefunden:
N	13,00	13,14 %

Die Ausbeute an Hydrazin war sehr gering. Wie die Analyse des Chlorids nach einmaligem Umkrystallisieren zeigte, bestand das Salz nur zu etwa 50% aus dem Hydrazinchlorid; die anderen 50% Nitrosamin sind also zum Amin reduziert worden. Durch Variation der Reduktionsbedingungen konnte keine höhere Ausbeute erzielt werden, auch durch wiederholtes fraktioniertes Umkrystallisieren der Hydrazingehalt des Salzgemisches nicht erhöht werden.

Bei der Spaltung des Hydrazons durch Kochen mit 50prozent. Schwefelsäure trat Zersetzung ein und es wurde sehr wenig eines Fehlingsche Lösung nicht reduzierenden, nicht weiter untersuchten Salzes erhalten.

Fouque gibt an, daß man überhaupt nicht zum Hydrazon gelangen könne.

Kupplung mit Diazoniumsalzen

Cyclohexylamino-azobenzol,

$$C_6H_5.N=\overset{1}{N}.C_6H_4.\overset{4}{N}H.C_6H_{11}$$

Benzoldiazoniumchloridlösung wird langsam bei schwacher Kühlung in die Lösung einer äquimolekularen Menge Cyclohexylanilin in ganz verdünnter Salzsäure gegeben. Bei Zusatz von gesättigter Natriumacetatlösung scheidet sich eine gelbe, flockige Masse ab, die sich nach einigem Stehen zu einem zähen Klumpen zusammenballt, der fest am Glase haftet. Die wäßrige Lösung kann nun leicht abgegossen werden. Den

zurückbleibenden Farbstoff löst man in heißem Ligroin und filtriert vom Wasser und etwaigen Verunreinigungen ab. Aus dem Filtrat krystallisiert nach dem Erkalten die Farbbase in schönen, orangegelben Nadeln aus. Schmp. 112°.

0,1534 g gaben 20,3 ccm N bei 20° und 744,5 mm; 33% KOH.

Berechnet für $C_{18}H_{21}N_3$:		Gefunden:
N	15,05	14,9%

Bringt man die Base in Salzsäuregas, so färben sich die Krystalle dunkelviolett, grünlich schillernd. Nach längerem Stehen zerfallen die Krystalle in ein violettes Pulver, wobei der grünliche Reflex sich verliert. Versucht man dieses Salz aus Alkohol umzukrystallisieren, so erhält man aus der tiefroten Lösung ein schwach gelbliches Salz; letzteres löst sich in Alkohol wieder mit der tief roten Farbe. Auch aus konzentrierter alkoholischer Salzsäure erhält man das gelbe Salz. Beide Salze sind schwer löslich in Wasser, in Äther unlöslich. Schmelzpunkt des gelben Salzes 201°. Schmelzpunkt des rotvioletten Salzes 190—192°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Azofarbstoff hellgelb.

Gelbes Salz:

0,2635 g gaben 0,1217 g AgCl.

Berechnet für $C_{18}H_{22}N_3Cl$:		Gefunden:
Cl	11,2	11,4%

Die Chlorbestimmung gab beim roten Salz einen um 2,1% höheren Chlorgehalt. Es liegt deshalb die Annahme nahe, daß in der Salzsäureatmosphäre oberflächlich ein Dichlorid gebildet wird, das in Lösung nicht existenzfähig ist.

Violettes Salz:

0,3551 g gaben 0,1711 g AgCl.

Berechnet für $C_{18}H_{22}N_3Cl$:		Gefunden:
Cl	11,2	14,7%

p-Nitro-cyclohexylamino-azobenzol,

$$O_2N.\overset{1}{C_6}H_4.\overset{4}{N}=\overset{1}{N}.C_6H_4.\overset{4}{N}H.C_6H_{11}.$$

Wird die Lösung von Nitrobenzoldiazoniumchlorid in eine salzsaure Lösung von Cyclohexylanilin (molekulare Mengen) gegossen, so scheidet sich sofort ein prächtig roter Farbstoff ab; durch Zusatz von Natriumacetatlösung wird die Abscheidung

vollständig. Der anfangs flockige Niederschlag ballt sich zu einer harzigen Masse zusammen; diese löst man in heißem Ligroin und filtriert. Nach dem Erkalten scheidet sich die Farbbase in bronzeglänzenden, bräunlich roten Blättchen ab; man kann sie auch aus heißem Alkohol umkrystallisieren. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure erscheint braungelb. Schmp. 148°.

0,1940 g gaben 29,6 ccm N bei 16° und 735 mm; 33% KOH.

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_4O_2$:		Gefunden:
N	17,24	17,24 %

Aus der Alkohollösung der Base wird durch alkoholische Salzsäure das salzsaure Salz in schön violetten Blättchen gefällt. Gegebenenfalls kann man die Farbbase über das in Alkohol schwer lösliche Chlorid rein gewinnen. Schmelzpunkt des Salzes 197°.

Cyclohexylaminobenzol-azo-β-naphthalin, $C_{10}H_7.N{=}N.C_6H_4.NH.C_6H_{11}$

β-Naphthylamin wird diazotiert und zu einer Lösung der berechneten Menge Cyclohexylanilin in verdünnter Salzsäure gegeben. Es scheidet sich sofort ein orangeroter, flockiger Farbstoff ab; auch hier wurde die vollkommene Abscheidung durch Zusatz von Natriumacetat bewirkt. Beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol oder Ligroin erhält man die Farbbase in dunkelorangeroten, derben Nadeln. Schmp. 115°.

0,1437 g gaben 16,5 ccm N bei 20° und 738 mm; 33% KOH.

Berechnet für $C_{22}H_{23}N_3$:		Gefunden:
N	12,76	12,78 %

Das salzsaure Salz fällt aus Alkohol in blauschwarzen Krystallen aus. Es löst sich in Alkohol mit schön violettroter Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure braunrot. Schmelzpunkt 223°.

Darstellung der drei isomeren Cyclohexyl-toluidine

Die Einwirkung des Bromcyclohexans auf die Toluidine geht in ähnlicher Weise wie beim Anilin vor sich. Während beim o- und p-Toluidin bromwasserstoffsaures Salz bald in Mengen abgeschieden wird, bleibt die Reaktionsmasse bei der meta-Verbindung flüssig, erstarrt jedoch beim Abkühlen. Die

Isolierung der Basen konnte analog der des Cyclohexylanilins durchgeführt werden.

Beim Fraktionieren geht bis 100° vorwiegend Cyclohexen über. Die Menge desselben ist beim Orthotoluidin am größten, beim Metatoluidin und beim Paratoluidin fast gleich. Die zweite Fraktion bis 170° ist in der Hauptsache unverändertes Bromcyclohexan. Auch hier ist beim Orthotoluidin die Menge am größten, am geringsten beim Paratoluidin. Die dritte Fraktion bis 205° ist reines Toluidin, die vierte Fraktion bis 215° ist ein Gemisch von viel Toluidin mit Cyclohexyltoluidin; was über bei 215° siedet, wird im Vakuum abdestilliert und erweist sich als reines Cyclohexyltoluidin.

Zur Trennung der Gemische Toluidin–Cyclohexyltoluidin sind zwei Verfahren möglich, aber beide mit Verlusten verbunden.

1. Man versetzt das Gemisch mit verdünnter Salzsäure und trennt die entstandenen Chloride durch fraktionierte Krystallisation. Die Toluidinsalze sind erheblich leichter in Wasser löslich, als die der Cyclohexyltoluidine. Besonders schwer löslich ist das des Cyclohexyl-p-toluidins. Bei letzterem geht diese Trennung deshalb am besten.

2. Man leitet durch das Basengemisch Wasserdampf. Die Toluidine sind bekanntlich mit Wasserdampf leicht flüchtig, die Cyclohexyltoluidine sehr schwer. Man prüft das Destillat mit Nitrit und alkalischer β-Naphthollösung auf primäres Amin, bis keine Reaktion mehr erfolgt. Alles, was nun mit Wasserdampf übergeht, ist reine sekundäre Base.

Das quantitative Ergebnis der Versuche zeigt folgende Tabelle.

	1	2	3	4	5	6
				Theoret. Ausbeute berechnet auf		
	Angewandt $C_6H_{11}Br$	Erhaltenes Cyclohexen	Zurückerhaltenes $C_6H_{11}Br$	die Gesamtmenge Bromid	die in Reaktion getretene Menge	Gefundene Menge
o-Toluidin	30 g	8 g	4 g	32 g	10,7 g	8,0 g
m-Toluidin	30 g	6 g	3,5 g	32 g	15 g	12 g
p-Toluidin	30 g	6 g	3 g	32 g	16 g	15 g

Cyclohexylparatoluidin,
$C_7H_7 . NH . C_6H_{11}$

Die Base krystallisiert aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättern, die bei 41—42° schmelzen. Sie siedet bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt, kann aber im Vakuum (Sdp. 180°, 30 mm) sowie mit Wasserdampf destilliert werden. In Spuren ist sie in heißem Wasser löslich, leicht löslich in Alkohol, Äther und allen Kohlenwasserstoffen. Sie ist nahezu geruchlos und hat einen scharfen, brennenden Geschmack.

0,1986 g gaben 13,5 ccm N bei 21° und 735 mm; 33% KOH.

Berechnet für $C_{13}H_{19}N$:		Gefunden:
N	7,4	7,5 %

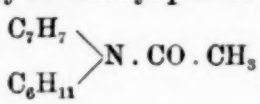
Cyclohexylparatoluidinchlorid,
$C_7H_7 . NH . C_6H_{11} . HCl$

Das Salz krystallisiert aus Wasser in derben, farblosen Nadeln. Es ist in heißem, angesäuertem Wasser sehr leicht, in kaltem schwer löslich. Von konzentrierter Salzsäure, Eisessig, Alkohol und Chloroform wird es leicht aufgenommen. Schmp. 222°.

0,4522 g gaben 0,2861 g AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_{20}NCl$:		Gefunden:
Cl	15,73	15,68 %

Acetylcyclohexylparatoluidin,

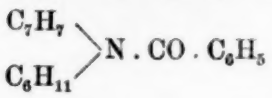


Kocht man das salzsaure Salz des Cyclohexyl-p-toluidins mit Essigsäureanhydrid unter Zugabe von Natriumacetat, so scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser und kurzem Aufkochen zur Entfernung des unveränderten Anhydrits beim Erkalten ein zähes Öl ab. Löst man in Alkohol und gibt Wasser zu, so fällt zunächst ein Öl aus, das nach längerem Stehen in Eis erstarrt. Aus hochsiedendem Petroläther erhält man große, wasserklare Krystalle. Schmp. 67°.

0,1432 g gaben 7,8 ccm N bei 17° und 747 mm; 33% KOH.

Berechnet für $C_{15}H_{21}NO$:		Gefunden:
N	6,06	6,21 %

Benzoyl-cyclohexyl-p-toluidin,

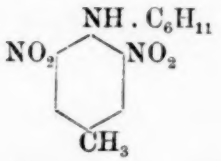


Die nach Schotten-Baumann dargestellte Benzoylverbindung krystallisiert aus Alkohol in weißen Nädelchen vom Schmp. 106°.

0,1748 g gaben 7,5 ccm N bei 20° und 743 mm; 35% KOH.

Berechnet für $C_{20}H_{23}ON$:		Gefunden:
N	4,78	4,82 %

Cyclohexyldinitroparatoluidin,



Versucht man Cyclohexylparatoluidin durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure zu nitrieren, so erhält man ein braunes Öl, das nicht zum Erstarren zu bringen ist, auch aus Alkohol immer wieder als Öl erscheint.

Jedoch gelangt man zu einem krystallisierenden Produkt, wenn das salzsaure Cyclohexyl-p-toluidin mit konzentrierter Salpetersäure behandelt wird. Man gibt zum Chlorid etwa die 4—5 fache Menge konzentrierter Salpetersäure und schüttelt. Es bildet sich ein Öl, das in Wasser löslich ist und daraus in feinen Nädelchen krystallisiert; es ist das Nitrat. Das Öl löst sich in der Salpetersäure langsam wieder und nun wird durch Wasser ein rotes, in Eis erstarrendes Öl abgeschieden, das sich aus Alkohol umkrystallisieren läßt und dann orangefarbene Krystalle bildet, die schon mit unbewaffnetem Auge als Gemisch erkennbar sind. Unter der Lupe erblickt man derbe, gelbrote Prismen neben hellgelben, feinen Nadeln. Die Trennung gelingt durch fraktioniertes Lösen mit lauwarmem Alkohol, der die Nadeln leichter aufnimmt; dieser Auszug liefert neben den gelben Nadeln zwar noch geringe Mengen orangefarbene Krystalle, die aber bei nochmaligem Behandeln mit Alkohol zurückbleiben. In reinem Zustande schmelzen die gelben

Nadeln, die übrigens aus verdünntem Alkohol in Blättchen erscheinen, bei 121°.

Die orangefarbenen Krystalle setzen sich aus Alkohol in schönen Prismen vom Schmp. 78° ab. Die Ausbeute an letzteren beträgt etwa 60—70%, die an gelben Nadeln 10—15% der berechneten.

Die Analyse der orangefarbenen Prismen ergab der Dinitroverbindung entsprechende Zahlen.

0,1256 g gaben 16,4 ccm N bei 17° und 748 mm; 33% KOH.

Berechnet für $C_{13}H_{17}N_3O_4$:		Gefunden:
N	15,05	14,9 %

In den als Nebenprodukt erhaltenen gelben Nadeln liegt eine Trinitroverbindung vor.

0,0906 g gaben 13,8 ccm N bei 18° und 749 mm; 33% KOH.

Berechnet für $C_{13}H_{16}N_4O_6$:		Gefunden:
N	17,28	17,35 %

Diese Trinitroverbindung wird ausschließlich erhalten, wenn man das Chlorid mit konzentrierter Salpetersäure bis zur vollkommenen Lösung des entstandenen Öls schüttelt und dann bis zum ersten Auftreten von nitrosen Dämpfen erhitzt. Man kühlt nun rasch ab und gibt unter weiterer Kühlung Wasser zu. Es scheidet sich eine gelbliche, flockige Masse ab, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol die gelben Nadeln vom Schmp. 121° liefert.

0,1273 g gaben 0,2256 g CO_2 und 0,0602 g H_2O.
0,1349 g „ 20,8 ccm N bei 20° und 753 mm; 33% KOH.

Berechnet für $C_{13}H_{16}N_4O_6$:		Gefunden:
C	48,1	48,35 %
H	4,9	5,29 „
N	17,28	17,49 „

Cyclohexylmetatoluidin,

$C_7H_7 . NH . C_6H_{11}$

Die Base ist ein schwach gelbes Öl, das sich bei längerem Stehen an der Luft dunkel färbt. Bei gewöhnlichem Druck siedet es unter Zersetzung bei 280°, bei 30 mm bei 200°. Mit Wasserdampf ist es flüchtig.

Cyclohexylmetatoluidinchlorid,

$C_7H_7 . NH . C_6H_{11} . HCl$

Das Chlorid krystallisiert in weißen Blättchen vom Schmp. 178°. Es löst sich unter schwacher Dissoziation in Wasser, aus heißer verdünnter Salzsäure läßt es sich gut umkrystallisieren. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, konzentrierter Salzsäure und Chloroform.

0,3495 g gaben 0,2220 g AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_{20}NCl$:		Gefunden:
Cl	15,74	15,71 %

Salpetersaures Cyclohexylmetatoluidin,

$C_7H_7 . NH . C_6H_{11} . HNO_3$

Gibt man zu der konzentrierten Lösung von Cyclohexylmetatoluidinchlorid eine konzentrierte Lösung von Alkalinitrat oder nicht zu konzentrierte Salpetersäure, so scheidet sich das salpetersaure Cyclohexylmetatoluidin in glänzenden, farblosen Blättchen ab. Schmp. 125°. Es ist in kaltem Wasser schwerer löslich als das Chlorid; in heißem Wasser löst es sich leicht.

Oxalsaures Cyclohexylmetatoluidin,

$C_7H_7 . NH . C_6H_{11} . C_2H_2O_4$

Setzt man der konzentrierten Lösung von Cyclohexylmetatoluidinchlorid konzentrierte Ammonoxalatlösung zu, so scheiden sich nach einigem Stehen das Oxalat in Nädelchen ab. Schmelzpunkt 157°.

Benzoylcylohexylmetatoluidin,

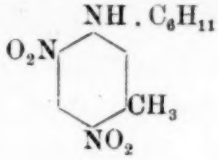
$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_6H_{11} \end{matrix} \!\!>\!\! N . CO . C_6H_5$$

Die nach Schotten-Baumann dargestellte Benzoylverbindung fällt aus konzentrierter alkoholischer Lösung leicht ölig aus, aus weniger konzentrierten Lösungen kommt sie in Blättern vom Schmp. 87° zur Abscheidung.

0,1967 g gaben 8,5 ccm N bei 20° und 745 mm; 33% KOH.

Berechnet für $C_{20}H_{23}ON$:		Gefunden:
N	4,78	4,82 %

Dinitrocyclohexylmetatoluidin,



Erwärmt man die wäßrige Lösung des Cyclohexylmetatoluidinchlorids mit verdünnter Salpetersäure, so färbt sie sich gelb, wird trüb und scheidet beim Abkühlen Flocken der Nitroverbindung aus, die man aus Alkohol umkrystallisieren kann. Es sind schöne, dunkelgelbe Nadeln. Schmp. 137°. Besser gelingt auch hier die Darstellung nach der anderen Methode: Man übergießt das Chlorid mit konzentrierter Salpetersäure. Es scheidet sich ein farbloses Nitrat als Öl ab. Nach einigem Schütteln löst sich dieses Öl in der Salpetersäure mit gelber Farbe. Gibt man nun Wasser zu, so fällt die Dinitroverbindung aus. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, schwer in Benzol und Äther, unlöslich in Wasser.

0,0845 g gaben 11,2 ccm N bei 15° und 747 mm; 33% KOH.

Berechnet für $C_{13}H_{17}N_3O_4$:		Gefunden:
N	15,05	15,25 %

Cyclohexylorthotoluidin,

$C_7H_7 . NH . C_6H_{11}$

Die Base ist in reinem Zustand ein fast farbloses bis schwach gelbliches Öl, das bei — 15° noch nicht erstarrt. Es hat schwach basischen Geruch und schmeckt scharf und brennend. Siedep. 230° bei 50 mm. Bei gewöhnlichem Druck siedet es unter Zersetzung gegen 300°. Es läßt sich, wenn auch schwer, mit Wasserdampf destillieren.

Cyclohexylorthotoluidinchlorid,

$C_7H_7 . NH . C_6H_{11}$

Das Salz krystallisiert aus salzsäurehaltigem Wasser in farblosen Blättchen vom Schmp. 208°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig.

0,3532 g gaben 0,2246 g AgCl.

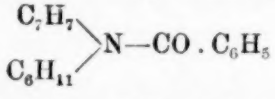
Berechnet für $C_{13}H_{20}NCl$:		Gefunden:
Cl	15,74	15,73 %

Cyclohexylorthotoluidinperchlorat,

$C_7H_7 . NH . C_6H_{11} . HClO_4$

Versetzt man eine gesättigte Lösung des Chlorids mit Perchlorsäure, so scheiden sich nach einigem Stehen Krystallblättchen des Perchlorats ab. Beim Abfiltrieren kleben sie zu einem perlmutterglänzenden Belag auf dem Filter zusammen. Sie lassen sich aus heißem Wasser umkrystallisieren und geben mit Alkali wieder die freie Base. Gegen 180° beginnen sie sich dunkel zu färben, werden dann schwarz und schmelzen bei 184°.

Benzoylcyclohexylorthotoluidin,

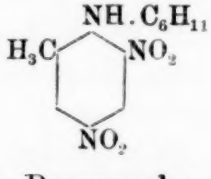


Die Benzoylverbindung läßt sich nach Schotten-Baumann leicht herstellen. Sie krystallisiert aus Alkohol, in dem sie leicht löslich ist, in farblosen Blättchen vom Schmp. 110°.

0,2906 g gaben 12,4 ccm N bei 20° und 747 mm; 33% KOH.

Berechnet für $C_{20}H_{23}ON$:		Gefunden:
N	4,78	4,82 %

Cyclohexyldinitroorthotoluidin,

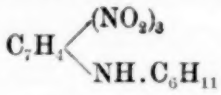


Übergießt man im Reagenzglas eine kleine Menge des Chlorids mit der etwa 5 fachen Menge konzentrierter Salpetersäure, so scheidet sich zunächst ein öliges Nitrat ab, das sich jedoch nach einigem Schütteln mit gelber Farbe in der Salpetersäure wieder auflöst. Beim Verdünnen mit Wasser fällt nun die nahezu unlösliche Dinitroverbindung in Form eines gelben, bald erstarrenden Öles aus. Das Produkt setzt sich aus Alkohol in orangegelben, derben Prismen ab, die mit wenig hellgelben Blättchen vermengt sind. Gibt man wenig Alkohol hinzu und erwärmt schwach, so gehen letztere zuerst in Lösung. Der Rückstand, nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, liefert die Dinitroverbindung ganz rein. Schmp. 90°.

0,1930 g gaben 25,6 ccm N bei 16° und 742 mm; 33% KOH.

Berechnet für $C_{13}H_{17}N_3O_4$:	Gefunden:
N 15,05	15,09 %

Cyclohexyltrinitroorthotoluidin,

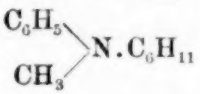


Die gelben Blättchen, die sich immer bei der Herstellung der Dinitroverbindung bildeten, konnten allein erhalten werden, wenn man bei der Nitrierung etwas erhitzte, bis sich nitrose Dämpfe zu bilden begannen. Sie sind etwas leichter löslich in Alkohol als die Dinitroverbindung. Schmp. 125°. Die Analyse weist auf eine Trinitroverbindung hin.

0,1206 g gaben 18,4 ccm N bei 17° und 747 mm; 33% KOH.

Berechnet für $C_{13}H_{16}N_4O_6$:	Gefunden:
N 17,28	17,38 %

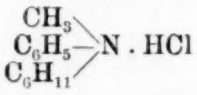
Cyclohexylmethylanilin,



In einem mit absteigendem Kühler verbundenen Kölbchen werden 30 g (1 Mol) Bromcyclohexan mit 40 g (2 Mol) Monomethylanilin im Paraffinbad auf 150° erhitzt. Dabei gehen zunächst 6—7 g eines bei 82° siedenden, aromatisch riechenden Öles über, das sich als Cyclohexen erwies. Das Reaktionsgemisch läßt man nach einstündigem Erhitzen erkalten, wobei es infolge des ausgeschiedenen Monomethylanilinbromids zu einem Krystallbrei erstarrt. Man versetzt mit Alkali, nimmt das abgeschiedene Öl mit Äther auf und vertreibt nach dem Trocknen mit entwässerter Pottasche den Äther. Das Öl wird sodann der fraktionierten Destillation unterworfen. Im Vorlauf bis 100° ist noch wenig Cyclohexen und bis 170° geringe Mengen unverändertes Bromcyclohexan. Bei 193° gehen etwa 25 g Monomethylanilin über. Der Rückstand wird nicht weiter destilliert, sondern mit Kalilauge und der berechneten Menge (1 Mol berechnet auf Monomethylanilin) Benzolsulfochlorid versetzt und unter schwachem Erwärmen geschüttelt. Nach 10—15 Minuten wird auf freier Flamme gekocht, bis

der Geruch nach Benzolsulfochlorid verschwunden ist (Rückflußkühler ist angebracht, da die gesuchte freie Base mit Wasserdämpfen flüchtig ist). Man leitet nun Wasserdampf ein und treibt die Base ab, oder besser man kühlt ab, nimmt das Gemisch von Benzolsulfomethylanilin und der tertiären Base mit Äther auf, schüttelt im Scheidetrichter die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure kräftig durch, übersättigt die salzsaure Lösung mit Ätzkali und destilliert nun mit Wasserdampf. So erhält man die Base vollkommen rein; man nimmt sie mit Äther auf, trocknet mit entwässerter Pottasche und dampft den Äther ab. Ausbeute 8,2 g; ungefähr 35% der theoretischen. Die Base ist im reinen Zustand ein farbloses bis schwach gelbliches Öl, das nicht unzersetzt siedet und auch bei -15^0 nicht erstarrt.

Cyclohexylmethylanilinchlorid,

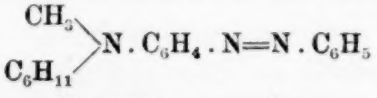


Gibt man zur Base konzentrierte Salzsäure, so bildet sich ein Chlorid, das jedoch zunächst in Lösung bleibt und erst nach tagelangem Stehen in der Kälte in feinen, farblosen Nädelchen auskrystallisiert. Versucht man das Salz aus der ätherischen Lösung der Base mit gasförmiger Salzsäure auszufällen, so scheidet sich meist ein Öl aus, das jedoch nach längerem Stehen zu schönen Krystallblättchen erstarrt. Schmelzpunkt 196^0.

0,3686 g gaben 0,2341 g AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_{20}NCl$:		Gefunden:
Cl	15,74	15,7%

Cyclohexylmethylaminoazobenzol,



Benzoldiazoniumchloridlösung gibt man unter Kühlung zu der Lösung von 1 Mol Cyclohexylmethylanilin in 1 Mol verdünnter Salzsäure. Es tritt zunächst keine sichtbare Reaktion ein, jedoch nach Zusatz von Natriumacetat scheidet sich ein orangerotes Öl ab, das nach einigem Stehen in der Kälte zu

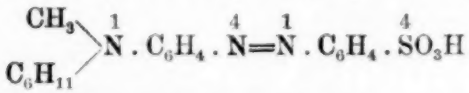
einer harzigen Masse erstarrt, die man mit heißem Ligroin aufnimmt. Aus dieser Lösung setzt sich der Farbstoff in dunkelroten Nadeln ab, die durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Ligroin gereinigt werden. Schmp. 114°. Die Base ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, in Wasser vollkommen unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe; beim Verdünnen mit Wasser geht diese in orange, dann in rot über.

Das Chlorid kommt aus konzentrierter salzsaurer alkoholischer Lösung in violetten Nadeln.

0,1692 g gaben 21,5 ccm N bei 15° und 742 mm; 33% KOH.

Berechnet für $C_{19}H_{23}N_3$:	Gefunden:
N 14,33	14,53 %

Sulfosäure des Cyclohexylmethylaminoazobenzols



Sulfanilsäure wird diazotiert und in die salzsaure Lösung von 1 Mol Cyclohexylmethylanilin gegeben; auf Zusatz von Natronlauge scheidet sich das Natriumsalz des Farbstoffes als zähe Masse ab. Durch Kochsalz wird die Abscheidung vervollständigt. Man gießt die wäßrige Lösung ab und gibt Salzsäure zu. Die so entstandene Sulfosäure wird aus heißem Wasser, dann nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält den Farbstoff so in kleinen, dunkelvioletten Blättchen. Schmp. 224—260°.

0,1458 g gaben 14,6 ccm N bei 16° und 740 mm; 33% KOH.

Berechnet für $C_{19}H_{23}N_3O_3S$:	Gefunden:
N 11,26	11,37 %

Das in Wasser leicht lösliche Kaliumsalz wurde in kleiner Menge hergestellt, indem zur alkoholischen Lösung der Säure etwas alkoholische Kalilauge gegeben wurde. Beim Versetzen mit etwas Äther fiel das Salz in orangegelben Blättchen aus.

0,2385 g gaben 0,0482 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{19}H_{22}N_3O_3SK$:	Gefunden:
K 9,51	9,14 %

Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Leipzig

Über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Isatinsalze

Von

A. Hantzsch und **W. Kröber**

(Eingegangen am 11. November 1926)

Während bekanntlich die Alkyljodide mit Isatinsalzen in normaler Weise reagieren, also aus den Silbersalzen O-Alkyläther und aus den Alkalisalzen N-Alkyläther erzeugen, verläuft die Reaktion von Benzoylchlorid auf Isatinsilber komplizierter. Hierbei entstehen zwar wohl auch primär die in der Dimethylisatinreihe von mir nachgewiesenen O-Benzoylester[1]), aber infolge deren spontanen Verseifung schon durch Spuren von Wasser zu Isatin-Enolen, an Stelle dieser nicht existierenden Isomeren deren Polymerisationsprodukte. Letztere wurden von G. Heller als Isatole bezeichnet und von ihm für trimolar assoziierte Isomere gehalten. Dagegen sind von Dr. W. Meyer und Dr. Joh. Riegerl hierbei stets nur dimolare „Isatoide" erhalten worden, was G. Heller wenigstens für die Reihe des Dimethylisatins nachträglich anerkannt hat. Erhebliche Differenzen bestehen aber zur Zeit noch über die Natur der aus gewöhnlichem Isatinsilber durch Benzoylchlorid entstehenden Stoffe. G. Heller hält letztere nach wie vor für trimolar assoziierte „Isatole", während Dr. Riegerl auch hier nur das dimolare Isatoid erhielt. Auffallend war aber auch, daß nach allen bisherigen zahlreichen Versuchen die Reaktionen nicht glatt zu verlaufen schienen. Denn von G. Heller konnte das Isatol stets nur in geringer Ausbeute und erst durch komplizierte Reinigungsmethoden erhalten werden, und ähnlich gering

[1]) Ber. **56**, 2116 (1923).

war bisher auch die Ausbeute an Isatoid, da dasselbe von Dr. J. Riegerl nur bei Anwendung von etwas weniger als der berechneten Menge von Benzoylchlorid aus Isatinsilber und nur durch Vermittlung eines in geringer Menge entstehenden, aber gut krystallisierenden Silbersalzes isoliert wurde. Nunmehr ist es uns aber endlich gelungen, in möglichst genauer Anlehnung an G. Hellers Vorschrift[1]), zwar keine seiner beiden Modifikationen des Isatols, wohl aber in fast quantitativer Ausbeute das aus obigem Silbersalz gewonnene Isatoid zu erhalten, das G. Hellers β-Isatol überaus ähnlich ist. Wir verfuhren folgendermaßen:

5 g Isatinsilber, das nach G. Heller aus Isatinnatrium und Silbernitrat[2]) dargestellt wurde, 2,8 g Benzoylchlorid und 15 g wasserfreier Äther wurden rasch gemischt und 8 Tage in einer braunen Flasche bei 30° in einem Wasserthermostaten stehen gelassen. Alsdann wurden 5 g eines dunkelgelben Reaktionsproduktes erhalten, das im evakuierten Exsiccator getrocknet und dann viermal mit je 75 g Benzol ausgezogen wurde, wobei nach Hellers Vorschrift jedesmal nur einige Minuten zum Sieden erhitzt wurde. Aus den vier Extrakten krystallisierten insgesamt nur etwa 0,15 g Substanz aus, während G. Heller[3]) aus seinen Benzolextrakten 1,4 g niedrig schmelzende Fraktion erhielt. Die Schmelzpunkte der vier Krystallisationen lagen zwischen 175° und 190°, während G. Hellers erste Fraktionen zwischen 146—158° schmolzen. Unsere Krystallisationen zeigten die bekannte blaue Indopheninreaktion, wahrscheinlich infolge Anwesenheit geringer Mengen Isatin, das ja auch von G. Heller in den späteren Extrakten gefunden wurde. Versuche, einen Teil dieser aus den Benzolextrakten gewonnenen sehr geringen Menge Substanz mit Essigester nach G. Heller[4]) auf β-Isatol zu verarbeiten, blieben wie nach dem vorangehend beschriebenen Verhalten zu erwarten war, erfolglos. Deshalb wurde der andere Teil in wenig heißem Eisessig gelöst, und durch Wasser ein gelber Stoff ausgefällt, der statt der blauen Indopheninreaktion nur eine

[1]) Dies. Journ. [2] **110**, 285 (1925).
[2]) Ber. **40**, 1296 (1907).
[3]) Dies Journ. [2] **110**, 285 (1925).
[4]) Dies. Journ. [2] **110**, 285 (1925).

Braunfärbung gab, bei etwa 175° schmolz und daher wahrscheinlich Isatoid war. Für eine genauere Identifizierung reichte die Substanz nicht aus. Die weitaus größte Menge des Reaktionsproduktes mußte sich in Übereinstimmung damit, daß das Isatoid in Benzol ziemlich schwer löslich ist, noch im Rückstand des mit Benzol extrahierten Reaktionsproduktes befinden. Dieser Rückstand wurde zur Trennung vom Silberchlorid mehrmals mit etwa 25 ccm Eisessig auf dem siedenden Wasserbad ausgezogen. Aus den Extrakten wurde nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure mit Wasser eine flockige gelbe Masse gefällt, die nach nochmaliger Wiederholung dieses Verfahrens bei 100° getrocknet wurde. Eine Probe derselben färbte sich im Schmelzpunktsapparat bei 170° dunkel, sinterte dann zusammen und schmolz zwischen 175—178° unter Entwicklung von Gasblasen. Schmelzpunkt, Verhalten gegen Aceton und vor allem Molekulargewichtsbestimmungen in Campher bewiesen die Identität der Substanz mit dem Isatoid.

Daß das Isatoid unter den oben angeführten Bedingnngen durch Eisessig nicht verändert wird, geht daraus hervor, daß der so gereinigte Stoff mit dem von Dr. J. Riegerl aus dem krystallisierenden Silbersalz erhaltenen Isatoid identisch ist.

Das auf die oben beschriebene Art dargestellte Isatoid wurde aus Aceton durch raschen Zusatz von Ligroin ausgefällt. Durch Trocknen bei 105—110° verloren 0,1160 g Substanz 0,0058 g an Gewicht = 5,3% Aceton, also fast genau soviel, wie das aus dem Silbersalz erhaltene Isatoid (5,7%).

Molekulargewichtsbestimmungen in Campher:

Lösungsmittel	Substanz	Δ	M.-G. gef.	ber.
0,1317	0,0101	10,8	284	294
0,1017	0,0085	10,3	325	—

Bei einem zweiten, mit denselben Gewichtsmengen angestellten Versuche wurde ein nach meiner Vorschrift[1]) aus Isatin und Silberacetat dargestelltes Silbersalz verwendet, das ja nach Heller[2]) auch β-Isatol, nur in etwas geringerer Aus-

[1]) Ber. **55**, 3189 (1922).
[2]) Dies. Journ. [2] **110**, 280 (1925).

beute, liefern soll. Außerdem wurde das Reaktionsprodukt nach Absaugen des Äthers nicht getrocknet, sondern noch ätherfeucht mit Benzol ausgezogen. Aus diesen benzolischen Lösungen krystallisierte diesmal viel mehr, nämlich 1 g Substanz, wohl weil das Isatoid in feiner Zerteilung und in etwas ätherhaltigem Benzol leichter löslich ist. Aber auch aus diesem Präparat konnte kein β-Isatol isoliert werden.

Als einziges gut definiertes Umwandlungsprodukt des Isatoids wurde das Anhydro-α-isatinanthranilid aufgefunden. Läßt man die klare, eventuell filtrierte Lösung von Isatoid in Soda längere Zeit im Licht stehen, so scheidet sich zunächst eine dunkelbraune Verbindung ab. Diese geht allmählich in das hellgelbe Anhydro-α-isatinanthranilid über, das mit dem synthetisch nach den Angaben von Friedländer und Roschdestwensky[1]) aus Isatin und Kaliumpermanganat dargestellten Stoff identifiziert wurde. Durch diesen Befund erledigt sich auch die Äußerung G. Hellers[2]), es sei für die Bezeichnung Isatoid nicht die geringste Berechtigung vorhanden, da außer der angegebenen Bimolarität keine chemischen Vergleichsprodukte mit dem Methylisatoid gefunden worden seien. Denn auch aus letzterem entsteht dasselbe Anhydroderivat unter ähnlichen Bedingungen.

Auch beim Kochen mit Eisessig verhält sich das Isatoid ganz ähnlich wie nach G. Hellers Beschreibung das β-Isatol, indem es dabei in höher schmelzende Produkte übergeht.

Daß bei unseren zahlreichen und vielfach abgeänderten Versuchen zur Isolierung des α-Isatols letzteres niemals, wohl aber verschiedene andere Stoffe erhalten worden sind, geht aus folgendem hervor:

Im Anschluß an Dr. Riegerls Vorschrift wurde aus reinem Isatinsilber und der äquivalenten Menge frisch destillierten Benzoylchlorids — unter sonst gleichen Bedingungen — durch wiederholtes Ausziehen der Reaktionsmasse mit Eisessig bei etwa 55° ein gut krystallisierender, orangeroter, in fast allen Medien sehr schwer löslicher Stoff vom Schmelzpunkt etwa 235° erhalten, der durch Lösen in siedendem Pyridin

[1]) Ber. 48, 1843 (1916).
[2]) Dies. Journ. [2] 110, 287 (1925).

und Ausfällen mit heißem Wasser gereinigt, bei raschem Erhitzen bei etwa 238° unter Aufschäumen schmolz, dann aber wieder erstarrte und hiernach erst bei etwa 255° sich wieder verflüssigte, aber bei sehr langsamem Anwärmen sich vorher in ein Haufwerk gelber Nadeln verwandelte, die dann ebenfalls bei 255° schmolzen. Durch längeres Erhitzen auf 200—220° lieferte er — unter Hinterlassung eines sehr geringen schwarzen Rückstandes — ein Sublimat feiner gelber Nadeln von Anhydro-α-isatinanthranilid — also ein Anthranilsäurederivat. Auch der ursprüngliche orangefarbene Stoff ist bereits ein solches. Denn aus seiner dunkelroten alkalischen Lösung, die man aber nur durch Zusatz von Alkohol unter Erwärmen herstellen kann, wurde beim Ansäuern bisher nur — durch Vermittlung ihres Kupfersalzes — Anthranilsäure, aber kein Isatinderivat isoliert. Wieder andere Stoffe wurden erhalten, wenn das Reaktionsgemisch von Isatinsilber und Benzoylchlorid mit siedendem Alkohol ausgezogen worden war, nämlich ein in Benzol leicht löslicher gelber Stoff vom Schmp. 215—218° und ein darin schwer löslicher orangeroter Stoff, der gegen 226° unter starker Zersetzung schmolz. — Niemals war aber auch nur ein Anzeichen für die Anwesenheit des nach G. Heller bei 194° schmelzenden α-Isatols vorhanden.

Nach all diesen Versuchen wird es aber höchst wahrscheinlich, daß G. Hellers β-Isatol, obgleich es nach dessen Molekulargewichtsbestimmungen als „trimolar assoziiert" bezeichnet wird, dennoch mit dem dimolaren Isatoid identisch ist. Da die exakte Lösung dieser Frage durch direkten Vergleich beider Präparate leider nicht möglich war, weil G. Heller auf diesen ihm durch Hrn. Kollegen Paal freundlichst übermittelten Vorschlag keine bestimmte Zusage gegeben hatte, so seien im folgenden die Gründe angeführt, nach denen die Existenz trimolarer Isatole neben den dimolaren Isatoiden mindestens ganz unwahrscheinlich ist.

1. Isatoide und Isatole müßten sich wegen der Verschiedenheit ihrer Molekulargrößen physikalisch und chemisch deutlich unterscheiden. Beide sind aber einander in all ihren Eigenschaften, namentlich auch der Eigentümlichkeit, mit Aceton ein sehr stabiles Solvat zu bilden, sehr ähnlich. Daß β-Isatol bei etwas niedrigerer Temperatur als Isatoid schmelzen soll,

kann durch Spuren von Verunreinigungen des Isatols bedingt sein.

2. Isatoid entsteht bei derselben Reaktion außer Spuren von Isatin und vielleicht von N-Benzoylisatin völlig glatt, bei der nach G. Heller das Isatol, aber erst nach umständlicher Reinigung und zwar durch Umkrystallisieren aus Essigester und Fällen der Acetonlösung durch Ligroin erhalten wurde, also nach einer Methode, durch die das stets als Nebenprodukt beobachtete Isatin nicht mit Sicherheit völlig entfernt werden kann.

3. Die hiernach mögliche Annahme, daß G. Hellers β-Isatol durch etwas Isatin verunreinigt sein könnte, wird auch durch einen ohnedies unerklärlichen Widerspruch zwischen G. Hellers Angaben untereinander und eine Discrepanz zwischen letzteren und unseren Beobachtungen höchst wahrscheinlich. Während das sogenannte α-Isatol nach G. Heller nicht die Indophenin-Reaktion zeigt, soll das isomere β-Isatol diese blaue Farbenreaktion geben, — was an sich schon sehr auffallend ist. Dagegen tritt nach unseren Beobachtungen diese blaue Farbe nur bei dem noch etwas Isatin enthaltenden Isatoid ein, verschwindet aber nach Entfernung des Isatins; alsdann zeigt sich nur eine viel schwächere Braunfärbung, die für Isatoid, aber auch für G. Hellers α-Isatol charakteristisch ist. Auch hiernach wird also das sogenannte β-Isatol nur ein durch Isatin verunreinigtes Isatoid sein.

Allerdings zeigt das reine Isatoid nicht das merkwürdige Verhalten des β-Isatols, sich allmählich spontan in α-Isatol umzuwandeln. Wahrscheinlich wird also diese Umlagerung durch katalytisch wirkende Verunreinigungen hervorgerufen. Nur würde sie natürlich als Übergang von β-Isatoid in α-Isatoid zu deuten sein. Diese Umdeutung wird aber auch dadurch gestützt, daß bekanntlich zwischen den beiden Modifikationen des dimolaren Isatoid-monomethyläthers (des sogenannten Methylisatoids) ganz ähnliche Übergänge bestehen. Auch diese Beobachtung G. Hellers spricht also nicht für seine Annahme, sie seinen „trimolar assoziierten" Isatolen zuzuschreiben.

4. Da in der Reihe des Dimethylisatins von mir erwiesen worden ist, daß G. Hellers zahlreiche Isomere, namentlich auch sein sogenanntes Dimethylisatol, nicht existieren und auch hier primär nur das dimolare tetramethylierte Isatoid entsteht

(was G. Heller nachträglich selbst bestätigt hat), so wäre es ganz unverständlich, daß bei derselben Reaktion in der Reihe des gewöhnlichen Isatins nach G. Heller umgekehrt nur Isatol, also kein Isatoid entstehen soll, besonders da wir gleichfalls auch hier stets nur dimolares Isatoid erhalten haben.

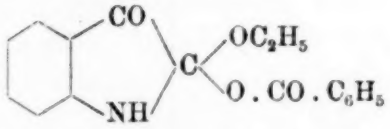
Diesen zahlreichen Tatsachen widersprechen einzig die von G. Heller und seinen Mitarbeitern ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen, nach denen α- und β-Isatol trimolar sein sollen. Diese Bestimmungen konnten deshalb nicht nachgeprüft werden, weil diese Stoffe niemals von uns erhalten wurden. Hierzu ist aber erstens zu bemerken: die von G. Heller für β-Isatol gefundenen Zahlen, in Phenol 432 und 447, in Eisessig 547[1]), stimmen untereinander so wenig überein, daß β-Isatol nur in Phenollösung trimolar wäre, dagegen in Eisessig eher tetramolar sein könnte, woraus natürlich nur hervorgeht, daß diese Bestimmungen mindestens ganz unzuverlässig sind. Zweitens ist daran zu erinnern, daß die folgenden Molekulargewichtsbestimmungen G. Hellers als unrichtig erwiesen wurden: die der angeblich monomolaren, tatsächlich aber dimolaren Dimethylisatine II und IV[2]), die des sogenannten Isatinons[3]), das teils mono-, teils dimolar sein sollte, in Wirklichkeit aber nur dimolar ist, und die in Campher ausgeführten Bestimmungen des angeblich trimolaren γ-Oxyindazols und des angeblich teils di-, teils trimolaren γ-Oxychinaldins[4]), da beide Stoffe tatsächlich nur dimolar sind. Wie darnach die hier in Betracht kommenden, von G. Heller neuerdings nicht einmal nachgeprüften Bestimmungen seiner angeblich trimolaren Isatole zu bewerten sind, kann dem Urteil der unbeteiligten Fachgenossen überlassen werden.

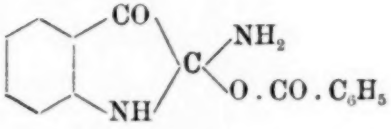
Jedenfalls steht aber fest: Alle genau untersuchten Kondensationsprodukte der Isatine sind dimolare Isatoide bzw. deren Umwandlungsprodukte. Und wie die Nichtexistenz aller übrigen angeblichen Isomerien der Isatinreihe erwiesen werden konnte, so ist nach den obigen Ergebnissen dasselbe auch für die Isatole anzunehmen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **110**, 286 (1925).
[2]) Ber. **51**, 180 (1918).
[3]) Ber. **52**, 442 1919).
[4]) Ber. **56**, 1925 (1923).

Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Isatinnatrium, die bekanntlich in normaler Weise zum N-Benzoylisatin führt, ergibt bei Anwesenheit von etwas Alkohol, wie inzwischen G. Heller und H. Lauth veröffentlicht haben[1]), unter Aufspaltung des Isatinringes N-Benzoylisatinsäureester. Hierzu muß aber bemerkt werden, daß wir dasselbe Resultat schon viel früher, und zwar als eine Berichtigung der in der Dissertation von G. Hellers Mitarbeiter R. Fuchs enthaltenen irrigen Angaben erhalten haben, woselbst dieser Ester von diesen beiden Autoren für ein Alkoholat des O-Benzoylisatins (1) und dessen durch Ammoniak entstehendes Umwandlungsprodukt für „2-Benzoyl-oxy-2-Amino-indoxyl" (2) angesehen worden war.

(1) 

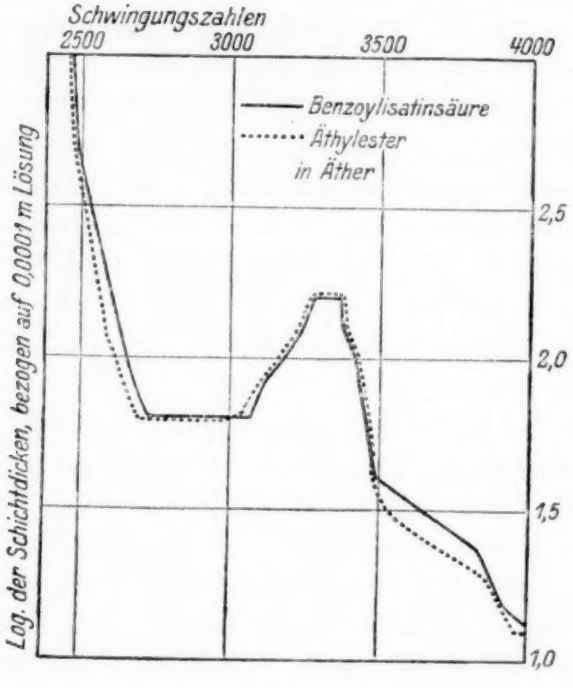
(2) 

Da, wie bei Einsicht in diese Dissertation sofort bemerkt wurde, die Entstehung und vor allem die Eigenschaften dieser beiden Stoffe mit diesen Strukturformeln in Widerspruch standen, haben wir, wie Herrn Kollegen Paal schon zu Anfang dieses Jahres, also lange vor G. Hellers Veröffentlichung, privatim mitgeteilt wurde —, die betreffenden Versuche nachgeprüft und wie zu erwarten, dieselben Resultate erhalten, durch welche G. Heller seine frühere Auffassung — aber nachweislich erst später berichtigt hat, indem wir das vermeintliche Alkoholat als den normalen Ester der Benzoylisatinsäure erwiesen. Diesen aus benzoylisatinsaurem Silber und Jodäthyl quantitativ erhaltenen Stoff vom Schmp. 78° haben wir, zum Beweis, daß er nicht obiger Strukturformel (1) entspricht, sondern der wahre Ester der zugehörigen Säure ist, auch optisch mit letzterer verglichen, und laut umstehender Tafel optisch mit dieser fast identisch befunden.

Das Amid entsteht aus dem Ester besser und vor allem reiner als es R. Fuchs durch Verreiben mit konzentrierter Ammoniaklösung erhielt, wenn man die konzentrierte alkoholische Lösung des Esters mit Ammoniak sättigt und einige

[1]) Dies. Journ. [2] **113**, 227 (1926).

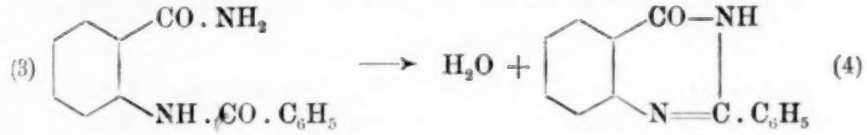
Stunden stehen läßt. Alsdann hat es sich, fast vollständig nach Kühlen mit Eis, sofort in Nadeln vom Schmp. 218° abgeschieden, während G. Hellers Mitarbeiter sein Präparat vom ursprünglichen Schmelzpunkt von 209—211° selbst nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Toluol nur auf den Schmp. 215 bis 216° bringen konnte. Auch zufolge seiner Absorption ist



es das normale Amid der Benzoylisatinreihe, da seine Kurve — abgesehen von einer etwas tieferen Lage — ebenso verläuft, wie die des Esters und der Säure.

Das Amid wird auch, was G. Heller und R. Fuchs ebenfalls nicht erkannt hatten, durch Alkalien völlig normal und glatt in Ammoniak, benzoesaures und isatinsaures Salz gespalten. Denn beim Ansäuern erhält man ein Gemisch von Benzoesäure und Isatin, aus welchem erstere durch Wasserdampf abgetrieben wird, worauf reines Isatin zurückbleibt. R. Fuchs und G. Heller haben diese rote Fällung zwar auch erhalten, aber nur umkrystallisiert, und deshalb nur deren unscharfen zwischen 157° und 185° liegenden Schmelzpunkt erwähnt. Da wir diese Angaben bei der Nachprüfung bestätigt haben, folgt hieraus mit Sicherheit, daß die genannten Autoren

auch dasselbe Amid und dieselben Zersetzungsprodukte erhalten haben, aber letztere begreiflicherweise durch bloßes Umkrystallisieren nicht trennen konnten. Dies festzustellen, war auch wegen der folgenden Beobachtung nötig. Aus dem Ester und Ammoniak entsteht nämlich unter anscheinend fast gleichen Bedingungen, bisweilen sogar ausschließlich, ein Stoff vom Schmp. 224°, der durch Alkalien auch, aber ohne Entwicklung von Ammoniak gelöst und alsdann beim Ansäuern vom Schmelzpunkt etwa 231° gefällt wird, und danach vielleicht mit dem etwa bei derselben Temperatur schmelzenden β-Phenyl-δ-Oxychinazolin vom Schmp. 233—234° bzw. dessen Ketoform identisch sein könnte. Denn da aus Derivaten der Isatinsäure bekanntlich leicht solche der Anthranilsäure entstehen, könnte auch das Amid der Benzoylisatinsäure in das der Benzoylanthranilsäure (3) übergehen, und dieses sich zu einem Phenylchinazolinderivat (4) unter Ringschluß anhydrisieren:



Nur um diese Beobachtung weiter zu verfolgen, hatten wir die vorliegende Veröffentlichung so lange zurückgehalten, daß uns G. Heller und Lauth hiermit zuvorgekommen sind.

Übrigens zeigen die Benzoylisatinsäure und in geringerem Maße ihr Ester und das Amid eine auffallende „Solvatochromie". Denn während diese Stoffe in festem Zustand schwach gelbstichig sind, werden sie zwar von Alkohol, Äther und Aceton farblos, aber von Benzol, Xylol, Chloroform und Acetylentetrachlorid mit intensiv gelber Farbe und etwas schwächerer Farbe von Eisessig, Essigester und Acetonitril gelöst.

Endlich noch einige Bemerkungen über die Einwirkung von Isatinnatrium auf Chlorkohlensäureester bzw. die Veränderungen des hierbei gebildeten Isatinkohlensäureesters.

Diese Reaktion sollte nach G. Heller und Baumgarten[1])(1) sehr kompliziert unter Aufnahme von vier H-Atomen zu einem Dihydroindolderivat und durch Oxydation unter Aufnahme einer CH_2-Gruppe zu einem Tetrahydrochinolinderivat führen.

[1]) Ber. 51, 424 (1918).

Diese komplizierten, durch kaum mögliche Reaktionsgleichungen formulierten Stoffe sind nach Versuchen mit Herrn Dr. Willy Schmidt[1]) als einfache, unter Aufspaltung des Isatinringes entstandene Abkömmlinge des Isatins erkannt worden, die schließlich als Endprodukt die bekannte Acetylanthranilsäure lieferten. Hierbei wurden allerdings die Zwischenprodukte für Formylisatinsäure, deren Ester und für Formylisatin gehalten, aber auch nur auf Grund der durch Analysen gestützten Annahme G. Hellers, wonach unbedingt Wasserstoff aufgenommen worden sein sollte, der nach unseren Formeln durch Oxydation des als Lösungsmittel dienenden, oder bei der Verseifung des Esters abgespaltenen Alkohols zu Aldehyd geliefert worden wäre.

Neuerdings hat nun G. Heller[2]) diese unrichtige Annahme dahin richtiggestellt, daß in Wirklichkeit Wasser statt Wasserstoff aufgenommen und dadurch Carbäthoxy-isatinsäure gebildet wird, wodurch auch unsere obigen Formeln der Zwischenprodukte durch andere ersetzt worden sind.

Herr Dr. Willy Schmidt hat nun durch Nachprüfung dieser Versuche bestätigt und festgestellt, daß der durch Erhitzen der Carbäthoxy-isatinsäure mit Essigsäureanhydrid unter Wasseraustritt durch Ringschluß zurückgebildete Isatin-N-Kohlensäureester, den wir für Formylisatin angesehen hatten, nach sorgfältigem Reinigen nicht bei 108°, sondern erst, wie die ursprüngliche Verbindung bei 117° schmilzt und mit ihr auch durch seine Reaktionen identifiziert werden konnte. Wir müssen nur G. Hellers Darstellung des Sachverhaltes, wonach wir übersehen hätten, daß schon E. v. Meyer und Bellmann[3]) die Formylanthranilsäure beschrieben haben sollten, dahin berichtigen, daß sich deren Angabe auf einen dimolaren, noch 1 Mol Wasser enthaltenden Stoff bezieht und wir deshalb unseren Stoff für monomolare Formylanthranilsäure halten konnten.

---

[1]) Ber. **57**, 195 (1924).
[2]) Dies. Journ. [2] **113**, 225 (1926).
[3]) Dies. Journ. [2] **33**, 23 (1886).

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest

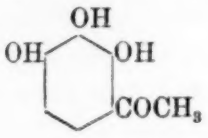
Die Synthese eines neuen Gallacetophenons

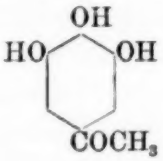
Von

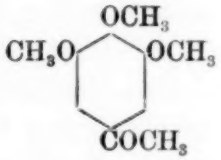
F. Mauthner

(Eingegangen am 10. November 1926)

Von den beiden vom Pyrogallol theoretisch sich ableitenden isomeren Monomethylketonen ist bisher nur eines bekannt, das von Nencki und Sieber[1]) entdeckte (I), durch Einwirkung von Eisessig und Chlorzink auf Pyrogallol entstehende Gallacetophenon. In der Literatur sind verschiedene Versuche zur Synthese der isomeren (II) Verbindung beschrieben, die

I. 

II. 

III. 

jedoch nicht zum gewünschten Ziele geführt haben. So hatte zuletzt im Jahre 1908 Emil Fischer in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft[2]) die Synthese dieser Verbindung durch Einwirkung von Tricarbomethoxygalloylchlorid auf Quecksilberdimethyl angekündigt. Kurze Zeit darauf[3]) mußte er aber mitteilen, daß die bei dieser Reaktion entstandene Verbindung zwar die prozentuale Zusammensetzung eines Gallacetophenons besäße, aber eine ganz andere Konstitution hätte.

Frühere in dieser Gruppe von Verbindungen durchgeführte Untersuchungen[4]) ermöglichten mir jetzt die Synthese dieser

---

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 151, 538 (1881).
[2]) Ber. **42**, 228 (1909).
[3]) Ber. **42**, 1016 (1909).
[4]) Ann. Chem. **395**, 273 (1913).

lange vergeblich gesuchten Verbindung. Als Ausgangskörper wählte ich das schon früher von mir[1]) durch Kondensation von Trimethylgallussäuremethylester mit Essigester und darauffolgender Ketonspaltung entstehende Trimethylgallacetophenon (III). Die Abspaltung der drei Methylgruppen bereitete anfangs sehr große Schwierigkeiten, da nach den verschiedensten Methoden nur Zersetzungsprodukte erhalten wurden. Schließlich gelang die Durchführung der Reaktion mit überraschend günstigem Resultate durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf den in Chlorbenzol gelösten Äther. Da nach früheren Untersuchungen von Jacobsen, Anschütz, Schroeter, Fries und neuerdings von v. Auwers[2]) bei Aluminiumchloridreaktionen öfters Umlagerungen beobachtet wurden, so mußte bei der erwähnten Reaktion auch mit der Möglichkeit einer Verschiebung der Seitenkette gerechnet werden. Zum Konstitutionsnachweis wurde deshalb die Verbindung in alkalischer Lösung im Wasserstoffstrome mit Dimethylsulfat erschöpfend methyliert und so das früher auf eindeutige Weise synthetisch gewonnene 3,4,5-Trimethoxyphenyl-1-methylketon[3]) erhalten. Hiernach ist die Konstitution des neuen Gallacetophenons mit Sicherheit als 3,4,5-Trioxyphenyl-1-methylketon erwiesen. Das aus dem Oxyketon dargestellte Triacetylderivat gab bei der Verseifung in alkoholischer Lösung mit Kaliumacetat nach der Methode von A. G. Perkin[4]) im Wasserstoffstrome ein Präparat, das mit dem Ausgangsmaterial identisch befunden wurde.

Experimenteller Teil

3,4,5-Trioxyphenyl-1-methylketon

Die zur Darstellung nötige Trimethylgallussäure stellte ich nach meiner Vorschrift[5]) dar. Aus dem Trimethylgallussäuremethylester wurde durch Kondensation mit Essigester bei Gegenwart von metallischem Natrium nach meinen früheren

[1]) Dies. Journ. [2] 82, 275 (1910).

[2]) v. Auwers, Bundesmann u. Wiener, Ann. Chem. 447, 162 (1926).

[3]) A. a. O.

[4]) Soc. 81, 218 (1902).

[5]) Organic Synthesis, Vol. 6, New York 1926.

Angaben[1]) der 3,4,5-Trimethoxybenzoylessigester gewonnen. Angewandt wurden: 65,2 g Trimethylgallussäuremethylester, 30 g essigsaures Äthyl und 8 g Natriumdraht. Aus der Ketosäure wurden beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure[2]) 16 g reines 3,4,5-Trimethoxyphenyl-1-methylketon erhalten.

3 g 3,4,5-Trimethylgallacetophenon wurden in 30 ccm gut getrocknetem und destilliertem Chlorbenzol gelöst, mit 20 g fein gepulvertem wasserfreien Aluminiumchlorid versetzt und eine Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt (innere Weite des Steigrohres 12 mm wegen Verstopfung durch heraussublimierendes Aluminiumchlorid!) Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, mit konzentrierter Salzsäure versetzt und das Chlorbenzol durch $1^1/_2$ stündige Dampfdestillation übergetrieben. Die wäßrige Lösung wird nach dem Abkühlen zur Abtrennung von wenig harzigen Produkten filtriert und dann gut mit Äther extrahiert. Die mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterläßt beim Abdunsten das Oxyketon. In einigen Fällen, wo das auf Eis gegossene Reaktionsgemisch stehen gelassen wurde, war am anderen Tage das Oxyketon in langen Nadeln zum Teil auskrystallisiert und konnte durch Filtration von der Lösung getrennt werden; die Mutterlauge wurde dann, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in Essigester gelöst, mit Tierkohle entfärbt und vorsichtig mit Ligroin versetzt. Die Verbindung schmolz dann bei 184—185°. Ausbeute 1,7 g. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz aus wenig Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert und einige Zeit in Eiswasser stehen gelassen. Die Substanz erhält man so vollkommen farblos vom Schmp. 187—188°. Für die meisten Zwecke ist das Präparat vom Schmp. 184—185° rein genug, da es schon richtige Analysenzahlen liefert. Die Krystallisation aus Wasser ist mit sehr großen Verlusten verbunden.

20,785 mg gaben 43,320 mg CO_2 und 8,930 mg H_2O.
20,080 mg „ 41,930 mg CO_2 „ 8,870 mg H_2O.

Berechnet für $C_8H_8O_4$:		Gefunden:	
C	57,14	56,91	56,92 %
H	4,76	4,77	4,97 „

[1]) F. Mauthner, Dies. Journ. [2] **112**, 270 (1926).
[2]) F. Mauthner, Dies. Journ. [2] **82**, 275 (1910).

Die zwei Analysen rühren von verschiedenen Darstellungen her. Das neue Gallacetophenon ist sehr schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin und Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig. Eine alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid blau gefärbt, die wäßrige grün. Von Gelatinlösung wird das Oxyketon nicht gefällt. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Gallacetophenon von Nencki und Sieber zeigte eine sehr große Depression.

p-Nitro-phenylhydrazon: 1 g Keton wurde in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst und in der Wärme mit einer heißen Lösung von 1 g p-Nitrophenylhydrazin in 20 ccm Essigsäure (50 prozent.) versetzt. Bald schied sich das rote Hydrazon aus, das aus 50 prozent. Essigsäure umkrystallisiert wurde. Das Präparat schmolz nicht beim Erhitzen bis 260°, sondern verkohlte gänzlich; es ist leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, in Benzol dagegen sehr schwer löslich.

7,110 mg gaben 0,90 ccm N bei 18° und 715 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_5N_3$:		Gefunden:
N	13,86	13,67 %

Zur Darstellung des Semicarbazons wurde 1 g Keton, in 30 ccm Wasser gelöst, auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt, mit 1 g Semicarbazidchlorhydrat und 1,4 g Natriumacetat versetzt. Nach 7 stündigem Stehen schied sich das Semicarbazon fast vollständig aus; es wurde in wenig Alkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und zur Krystallisation in Eiswasser gestellt.

5,329 mg gaben 0,915 ccm N bei 19° und 720 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_4N_3$:		Gefunden:
N	18,66	18,75 %

Farblose Nadeln, die bei 216—217° schmelzen; leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Essigester.

Methylierung des Gallacetophenons zum 3,4,5-Trimethoxy-phenyl-1-methylketon. 1 g Gallacetophenon wurde in 10 ccm Wasser gelöst und aus dem mit Rückflußkühler versehenem Kolben durch einen kräftigen Wasserstoffstrom die Luft verdrängt. Dann läßt man 40 ccm 10 prozent. Natronlauge dazufließen und 5 ccm Dimethylsulfat. Das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur kräftig

geschüttelt und dann zum Sieden erwärmt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird nochmals mit 30 ccm 10 prozent. Natronlauge und 3 ccm Dimethylsulfat versetzt, 15 Minuten bei Zimmertemperatur gut geschüttelt, dann $^1/_4$ Stunde lang zum Sieden erhitzt. Das im Wasserstoffstrome erkaltete Reaktionsprodukt wurde mit Äther extrahiert. Beim Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt ein Keton, das sich in allen Eigenschaften identisch erwies mit dem früher[1]) von mir dargestellten 3,4,5-Trimethoxyphenyl-1-methylketon. Zum weiteren Vergleich wurde aus der essigsauren Lösung des Ketons mit einer essigsauren Lösung von p-Nitrophenylhydrazin das Hydrazon gewonnen. Das aus Alkohol umkrystallisierte Präparat schmolz, wie früher angegeben, bei 195—196°.

5,900 mg gaben 0,665 ccm N bei 16° und 716 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{19}O_5N_3$:		Gefunden:
N	12,17	12,37 %

In der ausgeätherterten alkalischen Lösung waren noch partiell alkylierte Produkte vorhanden, die schon weniger luftempfindlich waren und daher in analoger Weise, wie oben beschrieben, aber ohne Anwendung von Wasserstoff vollständig alkyliert werden konnten.

Triacetyl-3,4,5-trioxyphenyl-1-methylketon

1 g Keton wurde in 20 ccm Eisessig gelöst, mit 5 ccm Acetylchlorid versetzt und eine Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen und mit viel Wasser versetzt. Das ausgeschiedene Acetylprodukt wurde mit Wasser gewaschen, auf einem Tonteller getrocknet und aus einer etwa 500 fachen Menge siedenden Ligroins unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert.

20,790 mg gaben 43,640 mg CO_2 und 9,310 mg H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_7$:		Gefunden:
C	57,14	57,14 %
H	4,76	4,97 „

Farblose Nadeln, die bei 111—112° schmelzen; leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in kaltem Ligroin, leichter in warmem. Das Keton kann auf

[1]) A. a. O.

folgende Weise zum 3,4,5-Trioxyphenyl-1-methylketon verseift werden: 1 g Acetylketon wurde in 30 ccm Alkohol gelöst, mit 2,5 g Kaliumacetat versetzt und am Rückflußkühler im Wasserstoffstrome $2^1/_2$ Stunden lang im Sieden gehalten. Darauf wurde im Wasserstoffstrome erkalten gelassen, mit 14 ccm 2 n-Schwefelsäure versetzt, vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat abfiltriert und mit Alkohol ausgewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde zunächst aus Essigester und Ligroin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert; dann wurde es in wenig Wasser gelöst, mit Tierkohle entfärbt und in Eiswasser stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Nadeln schmolzen bei 187—188°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem 3,4,5-Trioxyphenyl-1-methylketon zeigte keine Depression.

20,240 mg gaben 42,495 mg CO_2 und 9,280 mg H_2O.

Berechnet für $C_8H_8O_4$:		Gefunden:
C	57,14	57,25 %
H	4,76	5,09 „

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Gießen

Beitrag zur Refraktometrie einiger Methoxy- und Methylmercaptoverbindungen

XI. Mitteilung: **Über Thiophenole**

Von

K. Brand und **K. W. Kranz**

(Eingegangen am 12. November 1926)

In früheren Mitteilungen[1]) waren verschiedene Thiophenolabkömmlinge beschrieben worden, deren Brechung und Dispersion damals aus rein äußeren Gründen nicht bestimmt werden konnten. Durch das Entgegenkommen der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft, der wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank sagen, ist es uns möglich geworden, diese Lücke auszufüllen, und wir geben in der folgenden Mitteilung die gewonnenen Ergebnisse wieder.

Wie früher[1]) gezeigt werden konnte, ist der bathochrome Effekt der Methylmercaptogruppe größer als der der ihr formal nahe verwandten Methoxygruppe[2]); die farbvertiefende Wirkung

[1]) K. Brand, dies. Journ. [2] **109**, 1—40 (1925); s. a. K. Brand, gemeinsam mit A. Wirsing, P. Grobel, O. Stallmann, W. Vogt, W. Groebe und H. Stein: Ber. **42**, 3463 (1909); **45**, 1757 (1912); **56**, 2563 (1923); **54**, 1578 (1921); dies. Journ. [2] **107**, 358 u. 384; **108**, 1 u. 19 (1924).

[2]) Die bathochrome Wirkung der Elemente der Sauerstoffgruppe scheint also mit steigendem Atomgewicht zuzunehmen (s. a. die von Brand veranlaßte Inaug.-Dissert. von A. Wirsing, Gießen 1914). Hierfür spricht auch, daß Oxindigo gelbe, Thioindigo rote und Selenindigo violettrote Farbe besitzt. Übrigens nimmt auch schon der Entdecker des Selenindigos, Lesser als Ursache dafür, daß die Selenfarbstoffe tiefere Farbe haben als die entsprechenden Schwefelfarbstoffe, das höhere Molekulargewicht der Selenfarbstoffe an. [Ber. **45**, 1835 (1912); **46**, 2640 (1913)]. Die Ausdehnung unserer Untersuchungen auf andere Elemente der Sauerstoffgruppe dürfte nicht ohne Interesse sein.

der Methylmercaptogruppe gleicht in den farbigen halochromen Salzen der Triphenylcarbinol- und Azobenzolabkömmlinge der der Dimethylaminogruppe. Diese Beobachtung veranlaßte uns zum Vergleich auch die den untersuchten Methylphenylsulfiden entsprechenden Methylphenyläther und das Dimethylanilin erneut zu messen und die Messungen anderer Forscher bei unseren Betrachtungen zu verwerten, soweit sie sich auf Verbindungen beziehen, die den von uns untersuchten nahe stehen.

Die größte Sorgfalt verwandten wir auf die Reinigung der untersuchten, von uns meist selbst dargestellten Verbindungen. Sie wurden so oft umkrystallisiert oder im Vakuum und Hochvakuum (erzeugt durch eine Pfeiffersche Ölpumpe) rektifiziert, bis sie optisch konstant blieben, d. h. bis sich ihre sofort nach der Herstellung gemessenen Dichten und Brechungsexponenten innerhalb der durch die Methode gezogenen Grenzen nicht mehr änderten. Bei unseren Messungen machten wir nicht nur Gebrauch von dem „Refraktometrischen Hilfsbuch" von W. A. Roth und F. Eisenlohr[1]), sondern auch von den vielen Ratschlägen, welche K. v. Auwers und seine Mitarbeiter[2]) auf Grund der reichen, bei ihren ausgedehnten und sorgfältigen refraktometrischen Untersuchungen gewonnenen Erfahrungen den Fachgenossen in zahlreichen Mitteilungen in dankenswertester Weise immer wieder gegeben haben.

Als Unterlage für die Berechnung der theoretischen Werte von Molekularrefraktionen und -dispersionen dienten im allgemeinen die Angaben und Tabellen des genannten Roth-Eisenlohrschen Buches[1]), gegebenenfalls unter Berücksichtigung von Arbeiten, welche seit Erscheinen dieses Buches bekannt geworden sind. Die Atomrefraktionen und -dispersionen des Schwefels sind in den Roth-Eisenlohrschen Tabellen nicht enthalten. K. v. Auwers[3]) benutzte gelegentlich bei seinen Arbeiten für Schwefel folgende Äquivalente: $H = 7{,}88$, $D = 7{,}93$, $H_\beta - H_a = 0{,}223$ und $H_\gamma - H_a = 0{,}388$. Auf Grund

[1]) Leipzig, Veit & Comp. 1911.

[2]) Diese Arbeiten sind in den Berichten, Annalen und dies. Journal erschienen.

[3]) Ann. Chem. **408**, 212 (1915). Vgl. auch die inzwischen erschienene Arbeit von K. v. Auwers und Waltraut Ernst, Z. f. physik. Chem. **122**, 217 (1926).

von Nasini[1]) angegebenen Werten berechnete Eisenlohr[2]) für Schwefel folgende Äquivalente: H = 7,63, D = 7,69, $H_\beta - H_a = 0{,}21$ und $H_\gamma - H_a = 0{,}35$. Wir haben bei unseren Berechnungen sowohl die Äquivalente von K. v. Auwers (v. A.) als auch die von F. Eisenlohr (E.) benutzt.

Der Berechnung der Molekularrefraktionen und -dispersionen der Nitroverbindungen legten wir für die Nitrogruppe folgende Äquivalente zu Grunde: H = 6,73, D = 6,77, $H_\beta - H_a = 0{,}167$ (und $H_\gamma - H_a = 0{,}268$), die aus den von J. W. Brühl[3]) angegebenen Werten für das Nitromethan berechnet wurden. Zur besseren Übersicht wurden die bei unseren Messungen erhaltenen Werte zu den beiden Tabellen I und II vereinigt. In der Tabelle I fanden außerdem noch von anderen Forschern gemessene Verbindungen Aufnahme, auf die in den folgenden Ausführungen Bezug genommen wurde. Die Quellen sind überall in der Tabelle angegeben.

Folgende Verbindungen konnten nur bei weit über 20° liegenden Temperaturen gemessen werden: p-Nitroanisol (60°), p-Anisidin (67°), o- und p-Nitrophenylmethylsulfid (78,2° und 80,1°) und p-Bromphenylmethylsulfid (39°). Wir haben die bei den genannten Temperaturen gefundenen Dichten und Brechungsexponenten auf die übliche Vergleichstemperatur 20° reduziert. Die so erhaltenen Werte sind natürlich unsicher, wir messen ihnen eine mehr als orientierende Bedeutung nicht bei, namentlich nicht denen der vier zuerst genannten Verbindungen. Die Exaltationen und Dispersionen, bei letzteren ist ja der Einfluß der Temperatur nicht sehr groß, wurden in den Tabellen für die Meßtemperaturen angegeben. Nebenher wurde noch ein Wert, welcher um 0,2 Einheiten[4]) geringer ist als der gemessene, für die Exaltationen in die Tabellen aufgenommen. Die umgerechneten und um 0,2 Einheiten verminderten Werte sind durch Kursivschrift als solche kenntlich gemacht.

o-Amino-phenylmethylsulfid wurde bei 17° gemessen, auch hier wurden die auf 20° reduzierten Werte in die Tabelle

[1]) Ber. **25**, 2877 (1892).
[2]) Ber. **44**, 3188 (1911).
[3]) Z. f. physik. Chem. **16**, 214 (1895).
[4]) Vgl. K. v. Auwers, Ann. Chem. **422**, 167 (1921).

aufgenommen. Auch die von anderen Forschern für Dichte und Brechungsexponenten übernommenen Werte für Thiophenol (gem. bei 23,2°; Tab. I, 8) und p-Kresylmethyläther (gem. bei 19,3°; Tab. I, 13) wurden auf die Vergleichstemperatur 20° gebracht.

Dichte. Durch den Eintritt einer Methylmercaptogruppe steigt die Dichte des Benzols bedeutend mehr (um rund 20%) als durch den Eintritt einer Methoxygruppe (13%) oder einer Dimethylaminogruppe (8,6%). Im gleichen Sinne ändert sich auch die Dichte des Toluols, die von der des p-Tolylmethylsulfids um rund 18,5%, von denen des o-, m- und p-Kresylmethyläthers[1]), um etwa 13,12 und 12% und von denen des o-, m- und p-Dimethyl-toluidins um etwa 7,3, 8,6 und 8%[2]) übertroffen wird. (Tab. I, 1, 2, 10—15.) Die —SH, —OH und —NH_2-Gruppe beeinflussen die Dichte des Benzols im gleichen Sinne wie die —SCH_3-, —OCH_3- und —$N(CH_3)_2$-Gruppe: Die größte Dichte hat Thiophenol, ihr folgt die des Phenols und schließlich die des Anilins. (Tab. I, 7, 8, 9.)

Auch bei den untersuchten substituierten Anisolen und Phenylmethylsulfiden (Tab. II, 16—27) sind die Dichten der Sulfide stets größer als die der entsprechenden Äther. Im übrigen nimmt bei ihnen die Dichte in der gleichen Reihenfolge zu — und zwar sowohl in der o- als auch in der p-Reihe — wie bei den gleichartig substituierten Benzolen (Tab. I, 9, 6, 4): von den Amino- über die Nitro- zu den Bromverbindungen. o-Bromanisol, o-Brom- und o-Nitrophenylmethylsulfid haben höhere Dichten als die entsprechenden p-Verbindungen, aber die Dichte des p-Aminophenylmethylsulfids ist größer als die des o-Aminophenylmethylsulfids. Möglicherweise haben auch p-Nitro- und p-Aminoanisol höhere Dichten als die o-Isomeren. Eine sichere Entscheidung ist hier wegen der Temperaturunterschiede bei den Messungen nicht zu fällen.

Brechungsexponent. Die größten Brechungsexponenten hat das Phenylmethylsulfid, es folgen die des Dimethylanilins und Anisols. (Tab. I, 11, 12, 10.) Dasselbe Bild bieten die

---

[1]) K. v. Auwers u. A. Frühling, Ann. Chem. 422, 173 (1921); s. a. K. v. Auwers, Ann. Chem. 415, 98 (1917).

[2]) H. Ley u. G. Pfeiffer, Ber. 54, 369 (1921).

Brechungsexponenten der entsprechenden p-Tolylverbindungen (Tab. I, 14, 15, 13) und die des Thiophenols, Anilins und Phenols. (Tab. I, 8, 9, 7.)

Auch bei den substituierten Anisolen und Phenylmethylsulfiden sind in allen Fällen die Brechungsexponenten der letzteren bestimmt größer als die der ersteren. Die Brechungsexponenten der o-substituierten Anisole nehmen in der Reihenfolge Nitro-, Brom- und Aminoanisol zu. Bei den p-substituierten Anisolen ist eine sichere Entscheidung nicht möglich (s. o.), wahrscheinlich ist hier die Reihenfolge: Brom-, Amino- und Nitroanisol.

Von den o-substituierten Phenylmethylsulfiden hat wahrscheinlich die Nitroverbindung das größte Brechungsvermögen (?), ihr folgen die Brom- und schließlich die Aminoverbindung, während bei den p-substituierten Sulfiden die Brechungsexponenten in der Reihenfolge Brom-, Amino- und Nitroverbindung (?) ansteigen.

Die Brechungsexponenten des o-Bromanisols und o-Bromphenylmethylsulfids übertreffen die der p-Isomeren, und die des p-Aminophenylmethylsulfids sind größer als die der o-Verbindung.[1]) Auch bei den Nitroanisolen und Nitrophenylmethylsulfiden scheinen die p-Isomeren höhere Brechungsexponenten zu haben als die o-Isomeren.

Molarrefraktion und Exaltation. Die Molarrefraktionen des Phenylmethylsulfids rücken nahe an die des Dimethylanilins heran, und sie übertreffen die des Anisols ganz beträchtlich, wie auch die Molarrefraktionen des p-Kresylmethylsulfids die des p-Dimethylaminotoluols fast erreichen und sich über die des p-Kresylmethyläthers bedeutend erheben. (Tab. I, 10, 11, 12 u. 13, 14, 15.)[2])

Bei den substituierten Anisolen und Phenylmethylsulfiden übertreffen die Molarrefraktionen der Sulfide die der Äther ebenfalls ganz beträchtlich. Die Molarrefraktionen der p-Verbindungen sind sowohl bei den Äthern als auch bei den Sul-

[1]) S. Anmerkung 1 S. 150.

[2]) Diese Reihenfolge ergibt sich schon aus den berechneten Äquivalenten für die OCH_3-Gruppe (z. B. für die *D*-linie) = 7,361, für die SCH_3-Gruppe = 13,65 (v. A.), bzw. 13,41 (E.) und die $N(CH_3)_2$-Gruppe 13,76.

fiden größer als die der o-Isomeren, nur die beiden Anisidine (?) scheinen eine Ausnahme zu machen, hier hat die o-Verbindung die größere Molarrefraktion (?).

Die spezifischen Exaltationen $E\Sigma_\alpha$ und $E\Sigma_D$ sind beim Phenylmethylsulfid etwa doppelt so groß und beim Dimethylanilin etwa viermal so groß als beim Anisol. Ebenso übertreffen die spezifischen Exaltationen $E\Sigma_\alpha$ und $E\Sigma_D$ von Dimethyl-p-toluidin die des p-Tolylmethylsulfids und letztere die des p-Kresylmethyläthers. Übrigens ist auch beim Phenol, Thiophenol und Anilin ein Anstieg der exaltierenden Wirkung von der Sauerstoff- über die Schwefel- zu der Stickstoffverbindung festzustellen. (Tab. I, 10—12, 13—15, 7—9.)

Ebenso dürfte bei den substituierten Anisolen und Phenylmethylsulfiden in allen Fällen den letzteren die größere Exaltation zukommen.[1]) Sieht man von den beiden Anisidinen, bei denen wegen der Verschiedenheit der Meßtemperaturen eine sichere Entscheidung nicht getroffen werden kann, ab, so ist die exaltierende Wirkung der p-Verbindungen größer als die der entsprechenden o-Verbindungen.

Dispersion. Das Zerstreuungsvermögen des Phenylmethylsulfids ist um 37% größer als das des Anisols, und das des Dimethylanilins um 17% größer als das des Phenylmethylsulfids bzw. 60% größer als das des Anisols. In ähnlicher Weise unterscheiden sich die Dispersionen des p-Tolylmethylsulfids, p-Kresylmethyläthers und des Dimethyl-p-toluidins voneinander, hier betragen die Unterschiede zwischen Schwefel- und Sauerstoffverbindung 33%, zwischen Stickstoff- und Schwefel- bzw. Sauerstoffverbindung 17% bzw. 54%. Während aber die Dispersion des Thiophenols die des Phenols um 39% übertrifft, ist sie der des Anilins nahezu gleich. (Tab. I.)

Von den untersuchten substituierten Anisolen und Phenylmethylsulfiden lassen nur die o-Amino-, o-Brom- und p-Bromverbindungen einen Vergleich der Dispersionen zu; auch bei ihnen haben die Sulfide ein größeres Zerstreuungsvermögen als die Äther.

---

[1]) Nicht ganz sicher ist dies bei dem o-Anisidin und o-Aminophenylmethylsulfid, s. dazu Anmerkung 1 auf S. 150.

Die Erhöhung des Zerstreuungsvermögens über den berechneten Wert beträgt beim Anisol und p-Kresylmethyläther 19 und 24%, beim Phenyl- und p-Kresylmethylsulfid 29 und 31%, beim Dimethylanilin und Dimethyl-p-toluidin 49 und 50%, und schließlich beim Phenol, Thiophenol und Anilin 14,21[1]) und 35%. (Tab. I.)

Auffallenderweise zeigen aber o-Aminoanisol und -phenylmethylsulfid fast die gleichen Überschüsse über die berechneten Dispersionen, während die Erhöhungen beim o-Bromanisol 20% und beim o-Bromphenylmethylsulfid 28,5%, beim p-Bromanisol 23% und beim p-Bromphenylmethylsulfid 37% betragen. Der Überschuß über die berechnete Dispersion ist beim p-Aminophenylmethylsulfid (53%) größer als beim o-Isomeren (44,5%).

Zum Schluß sei noch auf folgendes hingewiesen.

Die spezifischen Exaltationen $E\Sigma_a$ und $E\Sigma_D$ und die Erhöhungen der Dispersionen über die berechneten Werte $E\Sigma_\beta - \Sigma_a$ erhöhen sich beim Eintritt eines Bromatoms in die p-Stellung des Anisols und Phenylmethylsulfids. Im Anisol vermag auch noch ein in o-Stellung eintretendes Bromatom die $E\Sigma$- und $E\Sigma_\beta - \Sigma_a$-Werte, wenn auch in geringerem Umfange als in p-Stellung, zu vergrößern; dies ist bei den Phenylmethylsulfid nicht der Fall. Ein in o-Stellung zur —SCH_3-Gruppe eintretendes Bromatom senkt sogar die spezifischen Exaltationen $E\Sigma$ und wahrscheinlich auch die Erhöhungen der Dispersion $E\Sigma_\beta - \Sigma_a$ des Phenylmethylsulfids etwas, jedenfalls bleiben die beim Anisol unter gleichen Bedingungen beobachteten Vergrößerungen von $E\Sigma_a$ und $E\Sigma_D$ und von $E\Sigma_\beta - \Sigma_a$ aus. In diesem Verhalten unterscheidet sich also das Phenylmethylsulfid wesentlich vom Anisol und ähnelt mehr dem Dimethylanilin.

Denn H. Ley und G. Pfeiffer[2]) konnten zeigen, daß o-Chlor-dimethylanilin weit geringere spezifische Exaltationen und Dispersionserhöhungen besitzt als die Stammverbindung, das Dimethylanilin selbst, wie aus den folgenden von K. v Auwers und F. Krollpfeiffer[3]) auf Grund der Ley-Pfeifferschen Beobachtungen berechneten Werten hervorgeht:

[1]) Mittel aus den nach v. Auwers und nach Eisenlohr berechneten Werten.

[2]) Ber. 54, 369 (1921). [3]) Ann. Chem. 430, 241 (1923).

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$
Dimethylanilin	+ 1,06	+ 1,15	48 %
o-Chlordimethylanilin	+ 0,37	+ 0,39	28 %

Allerdings sind die Unterschiede zwischen Dimethylanilin und Chlor-dimethylanilin erheblich größer als zwischen Phenylmethylsulfid und o-Bromphenylmethylsulfid.

Dagegen beobachtet man beim Eintritt einer Nitro- oder Aminogruppe in das Anisol oder Phenylmethylsulfid — und zwar unabhängig davon, ob der Eintritt in o- oder in p-Stellung erfolgt — eine Erhöhung der spezifischen Exaltationen und der Dispersion.[1]) Es soll nicht unterlassen werden, darauf hinzuweisen, daß auch die Exaltation $E\Sigma_D$ des Dimethylanilins erheblich steigt, wenn eine Nitrogruppe in o-Stellung

---

[1]) Die Werte für beide sind beim o-Anisidin höher als beim p-Anisidin. Der Grund hierfür dürfte in der Verschiedenheit der Meßtemperaturen zu suchen sein, ein sicheres Urteil ist nicht möglich. — Beim o-Aminophenylmethylsulfid sind aber anomalerweise die Werte $E\Sigma_\alpha$, $E\Sigma_D$ und $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$ nicht größer, vielleicht sogar etwas kleiner als beim o-Anisidin. Diese Anomalie tritt noch mehr hervor, wenn man die prozentualen Erhöhungen miteinander vergleicht, welche die Werte für $E\Sigma_\alpha$, $E\Sigma_D$ und $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$ beim Übergang vom Anisol und vom Phenylmethylsulfid in die entsprechenden o-Aminoverbindungen erfahren:

$o\text{-}CH_3O.C_6H_4.NH_2 - C_6H_5.OCH_3$, $E\Sigma_\alpha$: 243 %
$E\Sigma_D$: 243 „
$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$: 130 „

$o\text{-}CH_3S.C_6H_4.NH_2 - C_6H_5.SCH_3$, $E\Sigma_\alpha$: 73 % (v. A.) 45 % (E.)
$E\Sigma_D$: 72 „ 47 „
$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$: 54 „ Mittelwert von v. A. u. E.

Wir haben es beim o-Aminophenylmethylsulfid also fraglos mit der gleichen anomalen Erscheinung zu tun wie beim o-Bromphenylmethylsulfid, wenn auch nicht in dem gleichen Ausmaße. In diesem Verhalten des o-Aminophenylmethylsulfids kommt fraglos die Ähnlichkeit der $S.CH_3$-Gruppe mit der Dialkylaminogruppe zum Ausdruck. K. v. Auwers und F. Krollpfeiffer konnten an den drei Tetraäthylphenylendiaminen und an Substitutionsprodukten des Dimethylanilins zeigen, daß nicht nur die Methylgruppe und Chlor, sondern auch eine tertiäre Aminogruppe die Werte für die Exaltationen und Dispersionen herabsetzen, bzw. nicht zu der erwarteten Höhe ansteigen lassen. Ann. Chem. 430, 241 (1923). Beim o-Aminophenylmethylsulfid übt mithin die Aminogruppe denselben Effekt aus wie die tertiäre Aminogruppe in den von v. A. und F. K. untersuchten Fällen.

zur Dimethylaminogruppe tritt, wie aus folgender kleinen Tabelle hervorgeht:

	$E M_D$	$E \Sigma_D$
Dimethylanilin	+ 1,38	+ 1,14
Phenylmethylsulfid . .	+ 0,59 + 0,83	+ 0,5 + 0,7
Anisol	+ 0,32	+ 0,3
o-Nitrodimethylanilin . .	+ 3,67	+ 2,2 [1]
o-Nitrophenylmethylsulfid		+ 1,45 (v. A.) + 1,58 (E.)
o-Nitroanisol	+ 1,38	+ 0,9

Wollte man die Methylmercapto- und Dimethylaminogruppe in die Reihe einfügen, welche K. v. Auwers[2]) für die exaltierende Wirkung verschiedener Substituenten aufgestellt hat, so müßte man der ersteren ihren Platz wohl vor dem Anilin, der letzteren etwa in gleicher Höhe mit dem Styrol zuweisen. In spektrochemischer Hinsicht ist jedenfalls die Methylmercaptogruppe viel ungesättigter als die Methoxygruppe, und noch ungesättigter als diese beiden Gruppen ist die Dimethylaminogruppe. Mit dem optischen steht auch das chemische Verhalten der Methoxy-, Methylmercapto- und Dimethylaminobenzole im Einklang. Das Methylmercaptobenzol erweist sich auch in chemischer Hinsicht ungesättigter als das Methoxybenzol und ähnelt mehr dem Dimethylaminobenzol.[3])

Nach dem optischen Verhalten sollte o-Nitrodimethylanilin ungesättigter sein als o-Nitrophenylmethylsulfid. Tatsächlich addiert aber letzteres Dimethylsulfat unter Bildung von o-Nitrophenyldimethylsulfonium-methylsulfat, während die entsprechenden o-Nitrophenyltrimethylammoniumsalze noch nicht beschrieben worden sind.[4]) Daß spektrochemischer und che-

[1]) Berechnet aus den von H. Ley und G. Pfeiffer, Ber. **54**, 369 (1921) mitgeteilten Werten.

[2]) Ann. Chem. **422**, 188 (1921).

[3]) K. Brand, dies. Journ. [2] **109**, 37 (1925).

[4]) K. Brand u. O. Stallmann, dies. Journ. [2] **107**, 366 (1924); K. Brand u. W. Groebe, ebenda **108**, 14 (1924); K. Brand u. P. Grobel, Ber. **56**, 2563 (1923). Es sei aber darauf hingewiesen, daß die Methylmercaptotriphenylcarboniumsalze nicht nur viel unbeständiger sind als die entsprechenden Dimethylaminoverbindungen (z. B. als Malachitgrün und Krystallviolett), sondern auch als die entsprechenden Methoxy-

mischer Charakter nicht immer übereinzustimmen brauchen, hierauf hat schon K. v. Auwers[1]) unter Hinweis auf die Jodverbindungen aufmerksam gemacht.

Es wurde früher gezeigt, daß die Methylmercaptogruppe in den farbigen halochromen Salzen des Triphenylcarbinols und Azobenzols fast die gleiche farbvertiefende Wirkung auslöst wie die Dimethylaminogruppe, daß also die Methylmercaptogruppe der Dimethylaminogruppe in dieser Hinsicht viel näher steht als der Methoxygruppe.[2]) Bei dem optischen Anstieg von den einfachen Triphenylcarboniumsalzen zu den tief und satt gefärbten Triphenylmethanfarbstoffen geht der Weg über die Methoxy- und Methylmercaptotriphenylcarboniumsalze, welch letztere Absorptionsspektren liefern, die denen der entsprechenden Triphenylmethanfarbstoffe zum Verwechseln ähnlich sind. Aus der vorliegenden Mitteilung geht hervor, daß auch die einfachen Methylmercaptoverbindungen des Benzols dem Dimethylanilin und seinen Abkömmlingen spektrochemisch[3]) ähnlich sind, und daß auch der Weg von den spektrochemisch-neutralen Benzolkohlenwasserstoffen zu den spektrochemisch-stark ungesättigten Dimethylaminoverbindungen über Methoxy- und Methylmercaptoverbindungen führt, welch letztere selbst schon spektrochemisch-stark ungesättigt sind.[4])

Die Untersuchung der Schwefelverbindungen und der an ihnen beobachteten Erscheinungen wird in verschiedener Richtung fortgesetzt.

Benzol, C_6H_6

Käufliches Benzol ließen wir mehrmals ausfrieren und schüttelten die abgesaugten Krystalle nach dem Auftauen mehrmals mit konzentrierter Schwefelsäure und dann mit Wasser. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde das Benzol

verbindungen. K. Brand, dies. Journ. [2] **109**, 32 (1925). Andererseits konnte O. Behaghel in einer im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeit zeigen, daß Thioglykolsäure und ihre Abkömmlinge geringere Acidität zeigen als Glykolsäure und ihre Derivate. [Dies. Journ. [2] **114**, 287 (1926)].

[1]) Ann. Chem. **422**, 190 (1921).

[2]) K. Brand, dies. Journ. [2] **109**, 1 (1925).

[3]) Im Sinne von K. v. Auwers gesprochen.

[4]) Sie stehen in dieser Hinsicht den Anilinen nahe.

wiederholt destilliert; es zeigte keine Indopheninreaktion mehr; vgl. Tabelle I, 1.

Nitrobenzol, $C_6H_5.NO_2$

a) Das in der eben angegebenen Weise gereinigte Benzol wurde in üblicher Weise nitriert. Das mit Wasserdampf übergetriebene Nitrobenzol wurde über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Ausfrieren mehrmels im Vakuum destilliert.

$Sdp._{14\,mm} = 81°$, $d_4^{20} = 1{,}2033$, $n_\alpha^{20} = 1{,}54582$, $n_D^{20} = 1{,}55261$, $n_\beta^{20} = 1{,}57097$.

b) Käufliches Nitrobenzol wurde nach dem Ausfrieren und scharfen Trocknen über Chlorcalcium mehrmals im Vakuum destilliert. $Sdp._{14\,mm} = 81°$.

$d_4^{20} = 1{,}2033$, $n_\alpha^{20} = 1{,}54583$, $n_D^{20} = 1{,}55265$, $n_\beta^{20} = 1{,}57103$.

Dimethylanilin, $C_6H_5.N(CH_3)_2$

Käufliches Dimethylanilin wurde mit Wasserdampf destilliert und nach dem Trocknen über Stangenkali unter Eiskühlung zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle wurden abgesaugt und bei 13 mm (Sdp. 77°) und dann im Hochvakuum (Sdp. 54°) destilliert. Das Dimethylanilin war vollständig farblos.

$d_4^{20} = 0{,}9557$, $n_\alpha^{20} = 1{,}55154$, $n_D^{20} = 1{,}55825$, $n_\beta^{20} = 1{,}57612$.

Um sicher zu sein, daß das untersuchte Dimethylanilin auch wirklich frei von Methylanilin war, wurden 30 g desselben mit 13 g Essigsäureanhydrid gemischt und die Mischung bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. Zur Entfernung des Essigsäureanhydrids aus dem Destillat, wurde dieses mit Wasser gewaschen und schließlich über Stangenkali getrocknet. $Sdp._{13\,mm} = 77°$, $Sdp._{H.\,v.} = 54—55°$.

$d_4^{20} = 0{,}9557$, $n_\alpha^{20} = 1{,}55153$, $n_D^{20} = 1{,}55819$, $n_\beta^{20} = 1{,}57613$.

Zum Vergleich seien die von H. Ley und G. Pfeiffer[1]) für das Dimethylanilin gefundenen Werte angegeben:

$d_4^{20} = 0{,}9563$, $n_\alpha^{20} = 1{,}55189$, $n_D^{20} = 1{,}55869$, $n_\beta^{20} = 1{,}57654$.

---

[1]) Ber. 54, 363 (1921).

Anisol, $C_6H_5.OCH_3$

Das aus Phenol und Dimethylsulfat in üblicher Weise erhaltene Anisol wurde nach dem Trocknen über Chlorcalcium so oft im Hochvakuum destilliert, bis sich dessen Dichte und Brechung nicht mehr änderten. $Sdp._{H.\,V.} = 36^0$.

$d_4^{20} = 0{,}9954$, $n_\alpha^{20} = 1{,}51296$, $n_D^{20} = 1{,}51791$, $n_\beta^{20} = 1{,}53049$.

K. v. Auwers gibt für Anisol folgende Werte an[1]):

$d_4^{20} = 0{,}9930$, $n_\alpha^{20} = 1{,}51240$, $n_D^{20} = 1{,}51681$, $n_\beta^{20} = 1{,}52969$.

o-Nitroanisol, $C_6H_4\langle^{OCH_3\ (1)}_{NO_2\ (2)}$

a[2]) 30 g gepulvertes, bei 105° getrocknetes o-Nitrophenolnatrium wurden mit 10 ccm Toluol und 24 ccm Dimethylsulfat im Ölbade auf 110—120° bis zum Verschwinden der orangegelben Farbe des o-Nitrophenolnatriums erhitzt (Dauer etwa 1 Stunde). Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser übergossen, nach Zusatz von Natronlauge aufgekocht und nach dem Erkalten das o-Nitroanisol mit Äther aufgenommen. Nach mehrmaliger Destillation änderten sich die Eigenschaften des o-Nitroanisols nicht mehr. $Sdp._{11\,mm} = 133^0$. $Sdp._{H.\,V.} = 112$ bis 113°.

$d_4^{20} = 1{,}2527$, $n_\alpha^{20} = 1{,}55468$, $n_D^{20} = 1{,}56188$, $n_\beta^{20} = 1{,}58289$.

b) Weiterhin stellten wir das o-Nitroanisol nach der Methode von H. van Erp[3]) her durch Erhitzen von o-Nitrophenolnatrium mit Natriummethylat in Gegenwart von Glycerin. Nach wiederholter Rektifikation zeigte das so gewonnene o-Nitroanisol den sich nicht mehr ändernden Kochpunkt 132° bei 11 mm und 112° im H. V.

$d_4^{20} = 1{,}2536$, $n_\alpha^{20} = 1{,}55463$, $n_D^{20} = 1{,}56188$, $n_\beta^{20} = 1{,}58287$.

o-Anisidin, $C_6H_4\langle^{OCH_3\ (1)}_{NH_2\ (2)}$

Eine Lösung von 150 g o-Nitroanisol in Alkohol wurde nach Zusatz von 100 ccm konzentrierter Salzsäure auf dem

---

[1]) Ann. Chem. **422**, 160 (1921).

[2]) Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie IX, **43**, I, 264.

[3]) Ber. **56**, 217 (1923).

Wasserbade am Rückflußkühler gekocht und nach und nach mit 170 g Eisenpulver versetzt. Schließlich wurde die Mischung mit Natronlauge übersättigt und das o-Anisidin mit Wasserdampf abgetrieben. Es wurde dem Destillat mit Äther entzogen, der Ätherauszug mit Natriumsulfat getrocknet und vom Äther befreit. Das zurückgebliebene o-Anisidin wurde wiederholt fraktioniert.

Zur Reinigung wurden 50 g des o-Anisidins mit 21 g Essigsäureanhydrid[1]) einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und die Masse dann fraktioniert destilliert. Bei 280° ging Acet-o-anisidin über, welches nach dem Umkrystallisieren bei 85° schmolz. Da die Abspaltung der Acetylgruppe aus dem o-Acetanisidin mit konzentrierter Salzsäure nur langsam und unvollkommen vor sich ging, so wurde schließlich die Acetylgruppe mit kochender Kalilauge abgespalten. Das in Äther aufgenommene und mit Natriumsulfat getrocknete o-Anisidin wurde erst bei 14 mm (Sdp. 105—106°) und dann im H.V. (Sdp. 79°) destilliert (vgl. Tabelle II, 17).

o-Bromanisol, $C_6H_4\begin{cases}OCH_3 & (1)\\ Br & (2)\end{cases}$

Das o-Bromanisol wurde aus o-Anisidin nach der Sandmeyerschen Methode[2]) hergestellt und zunächst mit Wasserdampf destilliert. Die ätherische Lösung des fast farblosen Öles wurde mit Natronlauge, Wasser, Salzsäure und nochmals mit Wasser gut gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers wiederholt destilliert. $Sdp._{11\ mm} = 90—91°$, $Sdp._{H.V.} = 70—71°$. Tabelle II, 18.

p-Nitroanisol, $C_6H_4\begin{cases}OCH_3 & (1)\\ NO_2 & (4)\end{cases}$

p-Nitroanisol wurde aus p-Nitrophenol und Dimethylsulfat in alkalischer Lösung dargestellt und so lange aus Alkohol umkrystallisiert, bis sich seine Dichte und Brechung nicht mehr änderten. Schmp. 52°; vgl. Tabelle II, 19.

---

[1]) Ann. Chem. **207**, 242 (1881).

[2]) Wir hielten uns an die von K. Brand u. O. Stallmann, Ber. **54**, 1582 (1921) für die Gewinnung von o-Bromphenylmethylsulfid gegebene Vorschrift.

Tabe

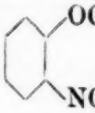
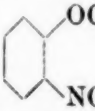
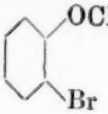
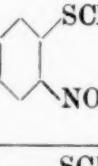
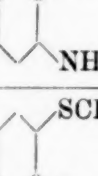
Nr.	Name	Formel	Kp. Fp.	t °	d_4^t	n_α^t	n_D^t	n_β^t	M Gef.
1.	Benzol	C_6H_6	80° +5,5°	20,2° 20°	0,8786 0,880 ○	1,49608	1,50074 1,502 ○	1,51278 —	25,97 —
2.	Toluol	C_6H_5–CH_3	110° −102°	16,35° 20°	0,8684 0,866	1,49365 —	1,49782 1,496	1,50967 —	30,84 —
3.	Chlorbenzol	C_6H_5–Cl	132° −45°	18,5° 20°	1,1103 1,109	1,52072 —	1,52571 1,525	1,53792 —	30,82 —
4.	Brombenzol	C_6H_5–Br	156° −31°	18,5° 20°	1,4986 1,494	1,55599 —	1,56148 1,560	1,57527 —	33,66 —
5.	Jodbenzol	C_6H_5–J	188° −30,5°	18,5° 20°	1,8324 1,830	1,61438 —	1,62145 1,621	1,63964 —	38,81 —
6.	Nitrobenzol	C_6H_5–NO_2	210° +5,8°	20°	1,2033	1,54582	1,55261	1,57097	32,37
7.	Phenol	C_6H_5–OH	181,5° +43°	40,6° 20°	1,0596 1,0722[1]	1,53691 1,54447[2]	1,54247 1,5509[3]	1,55581 1,56357[2]	27,71 —
8.	Thiophenol	C_6H_5–SH	169,5°	23,2° *20°*	1,0739 *1,078*	1,57971 *1,581*	1,58613 *1,587*	1,60285 *1,604*	34,11
9.	Anilin	C_6H_5–NH_2	184° −6°	20°	1,0216	1,57948	1,58629	1,60434	30,30
10.	Anisol	$C_6H_5OCH_3$	153° −38°	20°	0,9954	1,51296	1,51791	1,53049	32,63
11.	Phenyl-methylsulfid	$C_6H_5SCH_3$	187–190° (195°)	20°	1,0576	1,58043	1,58693	1,60378	39,09
12.	Dimethyl-anilin	$C_6H_5N(CH_3)_2$	193°	20°	0,9557	1,55153	1,55819	1,57613	40,46
13.	p-Kresyl-methyläther		175–176° —	19,3° *20°*	0,9709 *0,970*	1,50797 *1,507*	1,51237 *1,512*	1,52488 *1,524*	37,48 —
14.	p-Tolyl-methylsulfid		209° (747 mm)	16° *20°*	1,0302 *1,026*	1,56945 *1,568*	1,57537 *1,573*	1,59165 *1,589*	43,92 —
15.	N-Dimethyl-p-toluidin		209,6— 210,6°	20°	0,9366	1,54022	1,54603	1,56357	45,27

[1]) Berechnet für flüssiges Phenol aus dem bei 40° ermitteltem Werte. Landolt, Ann. d. Physik **122**, 559.

	$E\Sigma_\alpha$	M_D Gef.	M_D Ber.	EM_D	$E\Sigma_D$	$M_\beta - M_\alpha$ Gef.	$M_\beta - M_\alpha$ Ber.	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$		Nr.
	−0,15	26,17	26,31	−0,14	−0,18	0,730	0,699	+ 4,4%	° s. K. v. Auwers, A. 422, 169 (1921)	1.
	+0,16	31,06	30,92	+0,14	+0,15	0,85	0,77	+10%	K. v. Auwers, A. 419, 92 (1919); K. v. Auwers, A. 422, 169 (1921)	2.
	−0,08	31,05	31,17	−0,12	−0,09	0,85	0,78	+ 9%	K. v. Auwers, A. 422, 166, 168 (1921)	3.
	−0,03	33,91	33,95	−0,04	−0,03	0,95	0,88	+ 9%	K. v. Auwers, A. 422, 166, 168 (1921)	4.
	+0,03	39,17	39,11	+0,06	+0,03	1,27	1,16	+ 9%	K. v. Auwers, A. 422, 166, 168 (1921)	5.
	+0,53	32,71	31,97	+0,74	+0,60	1,23	0,84	+46,5%		6.
	+0,11	27,96	27,83	+0,13	+0,14	0,80	0,71	+14%	F. Eisenlohr, Ber. 44, 3188 (1911), ber. aus den Werten von Eisenlohr	7.
	+0,13	34,42	34,24	+0,18	+0,16	1,11	0,922	+20,4%	(v. A.) F. Eisenlohr, Ber. 44, 3188 (1911)	8.
	+0,35		34,00	+0,42	+0,38		0,909	+22%	(E.)	
	+0,87	30,58	29,73	+0,85	+0,91	1,05	0,781	+34,6%	ber. auf Grund der Angaben von J. W. Brühl, Z. phys. Ch. 16, 193 (1895)	9.
	+0,28	32,89	32,57	+0,32	+0,30	0,93	0,781	+19%		10.
	+0,45	39,44	38,85	+0,59	+0,5	1,27	0,992	+28%	v. A.	11.
	+0,66		38,61	+0,83	+0,7		0,979	+29,7%	E.	
	+1,06	40,86	39,48	+1,38	+1,14	1,48	0,996	+48,6%		12.
	+0,46	37,75	37,19	+0,56	+0,46	1,05	0,85	+24%	s. K. v. Auwers u. A. Frühling, A. 422, 173 (1921)	13.
	+0,55	44,29	43,47	+0,82	+0,59	1,39	1,062	+30,9%	(v. A.) s. v. Auwers u. F. Arndt, Ber. 42, 540 (1909)	14.
	+0,73		43,23	+1,06	+0,77		1,049	+32,5%	(E.)	
	+1,11	45,68	44,10	1,58	+1,17	1,62	1,065	+50%	s. H. Ley u. G. Pfeiffer, Ber. 54, 369 (1921); v. Auwers u. F. Krollpfeiffer, A. 430, 230 (1923)	15.

[2]) Im unterkühlten Zustande gemessen. Landolt, Ann. d. Physik 122, 559. [3]) bei 21°. Gladstone, Soc. 45, 245.

Tabe

Nr.	Name	Formel	Kp. Fp.	t°	d_4^t	n_α^t	n_D^t	n_β^t	M Gef.	M a
16.	o-Nitroanisol		265° +9,4°	20°	1,2527	1,55468	1,56188	1,58289	39,21	25
17.	o-Anisidin		218° +2,5°	20°	1,0923	1,56884	1,57536	1,59235	36,91	18
18.	o-Bromanisol		221–223°	20°	1,5018	1,56690	1,57245	1,58695	40,67	63
19.	p-Nitroanisol		274° +52°	60° *20°*	1,2192 *1,273*	1,56385 *1,581*	1,57072 *1,588*	1,59262 *1,610*	40,83 —	87 —
20.	p-Anisidin		240° +59°	67° *20°*	1,0605 *1,115*	1,54938 *1,570*	1,55592 *1,576*	1,57244 *1,593*	36,94 —	21 —
21.	p-Bromanisol		223° +11–12°	20°	1,4569	1,55507	1,56051	1,57462	41,19	15
22.	o-Nitro-phenylmethyl-sulfid		— 64–65°	78,2° *20°*	1,2626 *1,344*	1,61309 *1,638*	1,62458 *1,650*	— —	46,63 —	43 68 —
23.	o-Amino-phenylmethyl-sulfid		234° —	17° *20°*	1,1333 *1,130*	1,61879 *1,617*	1,62632 *1,625*	1,64659 *1,645*	43,06 —	09 34 —
24.	o-Bromphenyl-methylsulfid		256°	20°	1,5216	1,62495	1,63190	1,65020	47,17	89 14

Tabe

β^t	M Gef.	M_α	$E\Sigma_\alpha$	M_D Gef.	M_D Ber.	EM_D	$E\Sigma_D$	$M_\beta - M_\alpha$ Gef.	$M_\beta - M_\alpha$ Ber.	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$		Nr.
289	39,21	25	+0,8	39,62	38,24	+1,38	+0,9	1,62	0,925	+75%		16.
235	36,91	18	+0,96	37,26	35,99	+1,27	+1,03	1,24	0,863	+44%		17.
395	40,67	63	+0,34	41	40,33	+0,67	+0,36	1,17	0,969	+20%		18.
262	40,83	87	+1,9	41,24	38,24	+3,0	+2	1,70	0,925	+83,8%		19.
9	—	–	*+1,7*	—	—	—	*+1,8*	—	—	—		
244	36,94	21	+0,99	37,31	35,39	+1,32	+1,07	1,26	0,863	+46%		20.
	—	–	*+0,79*	—	—	—	*0,87*	—	—	—		
262	41,19	15	+0,62	41,53	40,33	+1,2	+0,64	1,19	0,969	+23%		21.
	46,63	43	+1,43	47,32	44,52	+2,8	+1,65	—	—	—	(v. A.)	22.
		68	+1,58		44,29	+3,03	+1,78	—	—	—	(E.)	
	—	–	*+1,23*	—	—	—	*+1,45*	—	—	—	(v. A.)	
		–	*+1,38*		—	—	*+1,58*	—	—	—	(E.)	
259	43,06	09	+0,78	43,48	42,28	+1,20	+0,86	1,54	1,074	+44%	(v. A.)	23.
		34	+0,96		42,04	+1,44	+1,03		1,061	+45,3%	(E.)	
	—	–	—	—	—	—	—	—	—	—		
220	47,17	89	+0,44	47,59	46,62	+0,97	+0,48	1,51	1,18	+28%	(v. A.)	24.
		14	+0,56		46,38	+1,21	+0,59		1,167	+29,4%	(E.)	

Tabelle

Nr.	Name	Formel	Kp Fp.	t °	d_4^t	n_α^t	n_D^t	n_β^t	M Gef.	M_α
25.	p-Nitrophenyl-methylsulfid		— 70—72°	80,1° *20°*	1,2391 *1,327*	1,62586 *1,652*	1,64008 *1,666*	— —	48,31 —	4,11 4,36
26.	p-Amino-phenylmethyl-sulfid		40—43° (15—16 mm)	20°	1,1379	1,63061	1,63948	1,66061	43,55	4,58 4,83
27.	p-Brom-phenylmethyl-sulfid		— 35°	39° *20°*	1,4584 *1,489*	1,60875 *1,617*	1,61595 *1,624*	1,63478 *1,643*	48,19 —	4,91 5,16

p-Anisidin, C_6H_4(OCH$_3$ (1), NH$_2$ (4))

p-Nitroanisol wurde mit Eisen und Salzsäure[1]) reduziert und das mit Natronlauge in Freiheit gesetzte p-Anisidin in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen des Ätherauszugs mit Natriumsulfat wurde der Äther verdampft, das p-Anisidin zunächst aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert und schließlich im Vakuum und H. V. wiederholt destilliert. $Sdp._{13\,mm} = 115°$, $Sdp._{H.\,V.} = 93°$; vgl. Tabelle II, 20.

p-Bromanisol, C_6H_4(OCH$_3$ (1), Br (4))

p-Bromanisol wurde genau so dargestellt wie die o-Verbindung. Das mit Wasserdampf abgetriebene p-Bromanisol war ein nahezu farbloses Öl. Es wurde mit Äther aufgenommen, die Lösung mit Natronlauge, Wasser, Salzsäure und Wasser gut gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Entfernen des Äthers wiederholt rektifiziert. $Sdp._{10\,mm} = 89$ bis 90°, $Sdp._{H.\,V.} = 71—72°$; vgl. Tabelle II, 21.

[1]) H. Salkowski, Ber. 7, 1009 (1874).

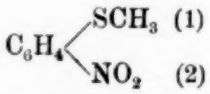
(Fortsetzung)

M_α	$E\Sigma_\alpha$	M_D Gef.	M_D Ber.	EM_D	$E\Sigma_D$	$M_\beta - M_\alpha$ Gef.	$M_\beta - M_\alpha$ Ber.	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$		Nr.
,11	+2,5	49,18	44,52	+4,66	+2,8	—	—	—	(v. A.)	25.
,36	+2,6		44,29	+4,89	+2,9		—	—	(E.)	
—	+2,3	—	—	—	+2,6	—	—	—	(v. A.)	
—	+2,4		—	—	+2,7		—	—	(E.)	
,58	+1,14	44,03	42,28	+1,75	+1,26	1,63	1,074	+52%	(v. A.)	26.
,83	+1,32		42,04	+1,99	+1,42		1,061	+53,7%	(E.)	
,91	+0,94	48,65	46,62	+2,03	+1,0	1,66	1,18	+40,7%	(v. A.)	27.
,16	+1,06		46,38	+2,27	+1,12		1,167	+42,3%	(E.)	
—	+0,74	—	—	—	+0,8	—	—	—	(v. A.)	
—	+0,86		—	—	+0,81		—	—	(E.)	

Phenylmethylsulfid, $C_6H_5.SCH_3$

Phenylmethylsulfid wurde durch Methylieren von Phenylmercaptan (aus Benzolsulfochlorid durch Reduktion erhalten) mit Dimethylsulfat gewonnen. Es wurde in Äther aufgenommen, der Ätherauszug mit Natronlauge und Wasser gut gewaschen und das Phenylmethylsulfid nach dem Entfernen des Äthers schließlich im H. V. destilliert. $Sdp._{H.V.} = 52°$; vgl. Tabelle I, 11.

o-Nitrophenylmethylsulfid,



o-Nitrophenylmethylsulfid wurde nach den Angaben von Brand und von Brand und Stallmann[1]) dargestellt und zur Reinigung mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 65°; vgl. Tabelle II, 22.

[1]) Ber. **42**, 3463 (1909); **54**, 1578 (1921); dies. Journ. [2] **107**, 358 (1924).

o-Aminophenylmethylsulfid, $C_6H_4\begin{cases}SCH_3 & (1)\\ NH_2 & (2)\end{cases}$

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgte nach den Angaben von Brand und Stallmann.[1]) Das Amin wurde nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wiederholt, zuletzt im H.V. rektifiziert. $Sdp._{H.V.} = 92^0$; vgl. Tabelle II, 23.

o-Bromphenylmethylsulfid, $C_6H_4\begin{cases}SCH_3 & (1)\\ Br & (2)\end{cases}$

Die Verbindung wurde nach den Angaben von Brand und Stallmann[1]) dargestellt, und die ätherische Lösung des erhaltenen Öles nach dem Waschen mit Natronlauge, Wasser, Salzsäure und Wasser mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Entfernen des Äthers wurde im Vakuum und H.V. rektifiziert. $Sdp._{13-14\,mm}$ 127—129°, $Sdp._{H.V.} = 98^0$; vgl. Tabelle II, 24.

p-Nitrophenylmethylsulfid, $C_6H_4\begin{cases}SCH_3 & (1)\\ NO_2 & (4)\end{cases}$

p-Nitrophenylmethylsulfid erhielten wir nach Brand und Wirsing.[2]) Es wurde zuerst aus Petroläther und dann wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Schwachgelbe Nädelchen, Schmp. 71—72°; vgl. Tabelle II, 25.

p-Amminophenylmethylsulfid, $C_6H_4\begin{cases}SCH_3 & (1)\\ NH_2 & (4)\end{cases}$

Darstellung und Reinigung wie bei der o-Verbindung.[1]) $Sdp._{H.V.} = 111^0$; vgl. Tabelle II, 26.

p-Bromphenylmethylsulfid, $C_6H_4\begin{cases}SCH_3 & (1)\\ Br & (4)\end{cases}$

Das genau so wie die o-Verbindung dargestellte p-Bromphenylmethylsulfid schmolz bei 35° und ging im H.V. bei 93° über; vgl. Tabelle II, 27.

Gießen, Chemisches Laboratorium der Universität.

---

[1]) Ber. **42**, 3463 (1909); **54**, 1578 (1921); dies. Journ. [2] **107**, 358 (1924).

[2]) Ber. **45**, 1763 (1912).

Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig

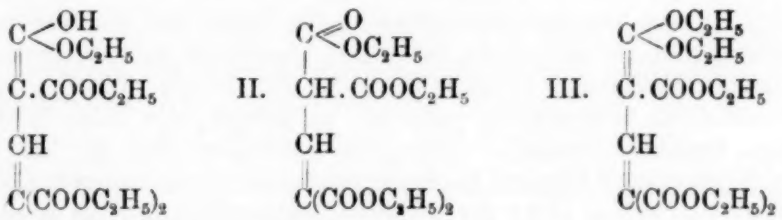
Die Tautomerie des Dicarboxylglutaconsäureäthylesters

Von

Hans Stobbe und **Fritz Wildensee**

(Eingegangen am 16. November 1926)

Der von Conrad, Guthzeit[1]) und Dressel[2]) dargestellte Dicarboxylglutaconsäureäthylester bildet ein dunkelgelbes Natriumsalz, aus dessen wäßrigen Lösungen durch Bariumchlorid, Calciumchlorid, Zinkchlorid und Bleiacetat hellgelbe, gut krystallisierende Salze gefällt werden. Mit Kupferacetatlösungen erhält man, je nach den Versuchsbedingungen, ein neutrales gelbgrünes Salz $Cu(C_{15}H_{21}O_8)_2$, oder ein basisches blaugrünes Salz $C_{15}H_{21}O_8CuOH$. Auf Zusatz von Eisenchlorid zu den Lösungen dieser gelben oder grünen Salze tritt eine Violettfärbung auf, während Eisenchlorid in einer alkoholischen Lösung des freien Esters eine kornblumenblaue Farbe hervorruft. Die Existenz solcher farbigen Salze haben schon Guthzeit, besonders aber W. Wislicenus veranlaßt, den Dicarboxylglutaconsäureäthylester als ein Gemisch zweier im Gleichgewicht befindlichen desmotropen Formen, einer sauren Enolform (I) und einer Neutralform (II)



[1]) Ann. Chem. **222**, 249 (1884).
[2]) Ber. **22**, 1413 (1889).

aufzufassen. Der Ester[1]) wird hierdurch in Parallele gesetzt mit dem Acetessigester, mit anderen β-Ketonsäureestern und 1,3-Diketonen.

Die Neutralform des Esters entspricht den Ketoformen der oben genannten tautomeren Substanzen; wir werden daher beide Ausdrücke auch auf den Dicarboxylglutaconsäureester übertragen und die Übergänge von II in I als eine Enolisierung und von I in II als eine Ketisierung bezeichnen.

Sehr auffallend ist, daß der Ester als ein Malonesterderivat tieffarbige lösliche Eisensalze bildet. Der Malonester selbst und seine Monoalkylderivate zeigen diese Eigenschaft nicht. Man darf daher annehmen, daß das abweichende Verhalten unseres Esters auf die Besonderheit seiner Konstitution (konjugiertes System zweier Doppelbindungen in Formel II) zurückzuführen ist.

Die Salzbildung kann in dreierlei Weise erfolgen:

1. $C_{15}H_{21}O_7OH + FeCl_3 = C_{15}H_{21}O_7OFeCl_2 + HCl$
2. $2\,C_{15}H_{21}O_7OH + FeCl_3 = (C_{15}H_{21}O_7O)_2FeCl + 2\,HCl$
3. $3\,C_{15}H_{21}O_7OH + FeCl_3 = (C_{15}H_{21}O_7O)_3Fe + 3\,HCl$

Hantzsch und Desch[2]) haben durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelt, daß die Menge der bei der Eisensalzdarstellung gebildeten Salzsäure sehr gering ist. Infolgedessen muß auch die Menge des Eisenenolats trotz des tiefen Farbtones der Lösung sehr klein sein. Welches der Salze oder ob ein Gemisch verschiedener Salze vorliegt, ist nicht festgestellt worden.

Bei der Alkylierung verhält sich unser Ester wie der Malonester. Guthzeit[3]) hat das Äthylderivat (III) dargestellt, das mit Eisenchlorid keine Färbung gibt und auch sonst keine Salze bildet.

---

[1]) Drude hat das Gleichgewicht der Enol- und Neutralform des Dicarboxylglutaconsäureesters durch die Absorption elektrischer Schwingungen zu bestimmen versucht [Ber. **30**, 962 (1897)]. W. Wislicenus schildert diese Methode als unsicher, da Körper, die keine Hydroxylgruppe besitzen, ebenfalls Absorption aufweisen [Ber. **31**, 142 (1898)]. Nach K. H. Meyer ist auch die Bromtitrationsmethode wegen der Doppelbindung des Esters nicht für Konstitutionsbestimmungen zu verwenden [Ber. **45**, 2866 (1912)].

[2]) Ann. Chem. **323**, 1 (1902).

[3]) Ber. **23**, 3181 (1890).

Da nun die verschiedenen durch Eisenchlorid hervorgerufenen Färbungen keine weitere Beachtung gefunden haben, und da von ihren Entdeckern keine Angaben über die Konzentration und das molare Verhältnis der miteinander reagierenden Ester- und Eisenchloridlösungen gemacht worden sind, haben wir diese Erscheinungen und anschließend daran die Gleichgewichtsverschiebungen zwischen I und II näher untersucht.

Nach vielen Vorversuchen wurde für zweckmäßig befunden, n/100-Lösungen des Esters und absolut alkoholische Eisenchloridlösung (100 ccm enthaltend 4 g $FeCl_3$) zu verwenden.

Diese Lösungen ließen wir in verschieden molaren Verhältnissen bei 19° aufeinander wirken. Die bei der Reaktion auftretenden Farben zeigt die Versuchsreihe I an.

Versuchsreihe I

Versuch Nr.	Ester	Eisenchloridlösung enthaltend	Farbe, direkt nach der Mischung	Grün
1	1 Mol	0,20 Mol	violett	nach 72h
2	1 „	0,33 „	blau	„ 48h
3	1 „	0,40 „	blau	„ 3,5h
4	1 „	0,66 „	hellblau-blaugrün	„ 1,5h
5	1 „	1,00 „	grün	—
6	1 „	4,00 „	gelblichgrün	—

Das Alter der Esterlösungen spielt hierbei keine Rolle. Man erhält beispielsweise bei Versuch I mit frisch dargestellter Lösung oder mit Lösungen, die vorher 10 Minuten, 24 Stunden oder 48 Stunden aufbewahrt waren, immer den gleichen violetten Farbton. Das Gleichgewicht zwischen Enol- und Neutralform in alkoholischer Lösung stellt sich also momentan ein.

Vergleichen wir nun die Anfangsfarben der Lösungen von Versuch 1—6, so zeigt sich, daß mit der Steigerung der Eisenchloridmenge ein Umschlag von Violett über Blau nach Grün verbunden ist. Die gelblichgrüne Farbe, die bei der Einwirkung von 4 Mol $FeCl_3$ auf 1 Mol Ester (Versuch 6) auftritt, kommt der gleich, die eine rein alkoholische Eisenchloridlösung in starker Verdünnung zeigt.

Die fünf ersten anfänglich verschiedenfarbigen Lösungen (Spalte 4) gehen mehr oder weniger schnell in Grün über

(Spalte 5). Bei 0,20 Mol $FeCl_3$ auf 1 Mol Ester erfolgt dieser Übergang nach 72 Stunden, bei 0,66 Mol $FeCl_3$ auf 1 Mol Ester schon nach 1,5 Stunden. Je größer die Menge des Eisenchlorids, um so größer die Geschwindigkeit des Farbwechsels. Läßt man die farbigen Lösungen länger, als in Spalte 5 angegeben, stehen, hellen sie sich auf, bis sie den grünlichgelben Farbton wie in Versuch 6 erreicht haben.

Da nun solche zeitlich verlaufenden Farbübergänge häufig bei Enolisierungen oder Ketisierungen anderer desmotroper Formen beobachtet worden sind, darf man annehmen, daß sie alle auf die gleiche Ursache zurückzuführen sein werden. Wir haben daher diese Reaktionen zunächst verfolgt mit der „colorimetrischen Methode", die zuerst von W. Wislicenus[1]) beim Formylphenylessigester, später von Stobbe beim Acetessigester[2]) und bei einem 1,3-Diketon[3]), dem 2-Benzoyl-3-phenyl-1-keto-R-pentamethylen-4-carbonsäureester, von Knorr[4]) beim Diacetbernsteinsäureester und von Knorr und Schubert[5]) beim Mesityloxydoxalsäureester angewandt worden ist.

Bei den folgenden Versuchen wirkte das Eisenchlorid in verschieden molarem Verhältnis immer nur auf 1 Mol Ester (in n/100, n/110 und n/135 alkoholischen Lösungen) bei konstanter Temperatur ein (Reihen II—VII, Spalte 3). Die dabei auftretenden Farbnuancen sind in folgender, abgekürzter Form wiedergegeben:

v = violett	grbl = grünblau
bl = blau	gr = grün
hbl = hellblau	hg = hellgraue Trübung
blbl = blaßblau	g = graue Trübung
blgr = blaugrün	glbgr = gelblichgrün

Die Versuche der Reihen II, III und IV wurden bei 20°, die Versuche der Reihen V, VI und VII bei 0° ausgeführt.

---

[1]) Ann. Chem. **291**, 177 (1896).
[2]) Ann. Chem. **352**, 132 (1907).
[3]) Ann. Chem. **326**, 347 (1903).
[4]) Ann. Chem. **306**, 356 und 382 (1899).
[5]) Ber. **44**, 2776 (1911).

Versuchsreihe II. $T = 20°$

Versuch Nr.	Esterlösung enthaltend	Eisenchloridlös. enthaltend	Farbe, direkt nach der Mischung	Farbe nach: 1,5h	3,5h	24h	48h	72h
1	1 Mol	1/5 Mol	v	bl	hbl	hbl	grbl	gr
2	1 „	1/3 „	bl	hbl	hbl	blbl	gr	
3	1 „	2/3 „	hbl	blbl	blbl	gr		

Versuchsreihe III. $T = 20°$

Versuch Nr.	Esterlösung enthaltend	Eisenchloridlösung enthaltend	Farbe, direkt nach der Mischung	Farbe nach: 1,5h	3,5h
1	1 Mol	2/5 Mol	bl	blgr	gr
2	1 „	2/3 „	blgr	gr	
3	1 „	3/3 „	gr		

Versuchsreihe IV. $T = 20°$

Versuch Nr.	Esterlösung enthaltend	Eisenchloridlösung enthaltend	Farbe, direkt nach der Mischung	Farbe nach: 1,5h
1	1 Mol	4/5 Mol	blgr	gr
2	1 „	3/3 „	gr	
3	1 „	4/3 „	gr	

Versuchsreihe V. $T = 0°$

Versuch Nr.	Esterlösung enthaltend	Eisenchloridlös. enthaltend	Farbe, direkt nach der Mischung	Farbe nach: 24h	48h	72h	96h	120h
1	1 Mol	1/5 Mol	v	v	v	bl	hbl	hbl
2	1 „	1/3 „	v	v	v	bl	hbl	hg
3	1 „	2/3 „	v	v	v	bl	g	hg

Versuchsreihe VI. $T = 0°$

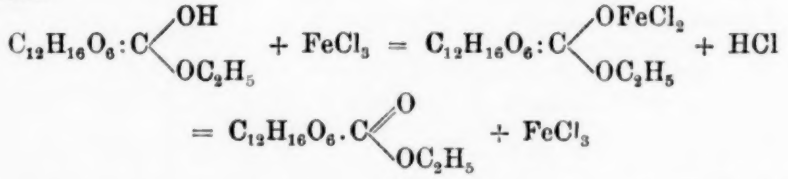
Versuch Nr.	Esterlösung enthaltend	Eisenchloridlös. enthaltend	Farbe, direkt nach der Mischung	Farbe nach: 24h	48h	72h	96h	120h
1	1 Mol	2/5 Mol	v	v	bl	bl	bl	blgr
2	1 „	2/3 „	v	v	bl	bl	grbl	hgr
3	1 „	3/3 „	v	v	bl	grbl	blgr	hgr

Versuchsreihe VII. $T = 0°$

Versuch Nr.	Esterlösung enthaltend	Eisenchloridlös. enthaltend	Farbe, direkt nach der Mischung	Farbe nach 24h	48h	72h	96h	120h
1	1 Mol	$^3/_5$ Mol	v	v	grbl	blgr	hgr	gr
2	1 „	$^3/_3$ „	v	v	grbl	blgr	gr	
3	1 „	$^4/_3$ „	v	v	grbl	gr		

Das Endresultat dieser sechs Versuchsreihen stimmt im allgemeinen überein mit dem der Reihe I. Nur ist bei den Reihen II—VII der allmähliche Farbwechsel und die Verzögerung der Umwandlungsreaktionen bei tieferer Temperatur besser als bei I zu erkennen. So ist bei der Reihe II, Versuch 1 bei **20°** der hellblaue Farbton schon nach 3,5 Stunden, im korrespondierenden Versuche bei **0°** (Reihe V, Versuch 1) erst nach 96 Stunden erreicht. Während in Versuchsreihe III Versuch 1 bei **20°** die blaue Farbe sich sofort bei der Mischung zeigt, tritt beim entsprechenden Versuche bei **0°** (Reihe VI, Versuch 1) zunächst Violett auf, das erst nach 48 Stunden in Blau übergeht.

Aus der gegen das Ende aller Versuche I—VII auftretenden gelblichgrünen Farbe der alkoholischen Eisenchloridlösung muß gefolgert werden, daß das Eisenenolat unter dem Einflusse der Salzsäure in die Neutralform und Eisenchlorid zerfällt.



Die Salzsäure übt hiernach eine ketisierende Wirkung auf die Enolform aus, ebenso wie auf die Enolformen des Acetessigesters[1]), des Formylphenylessigesters[2]) und des Oxalessigesters.[3])

Um diesen katalytischen Einfluß der Salzsäure näher zu studieren, haben wir Lösungen aus 1 Mol Ester + $^1/_5$ Mol

[1]) A. Hantzsch, Ber. **43**, 3058 (1910).
[2]) W. Wislicenus, Ann. Chem. **291**, 207 (1896).
[3]) A. Hantzsch, Ber. **48**, 1410 (1916).

Eisenchlorid gleichzeitig mit wechselnden Mengen Salzsäure versetzt und die dabei auftretenden Farbtöne mit den fünf Farbtönen der unten angegebenen Lösung verglichen.

Vergleichslösung

Esterlösung enthaltend	Eisenchloridlös. enthaltend	Farbe, direkt nach der Mischung	Farbe nach: 1 Tag	2 Tagen	3 Tagen	4 Tagen
1 Mol	$^1/_5$ Mol	dunkelviolett	hellviolett	grauviolett	bräunlichgelb	grünlichgelb

Versuchsreihe VIII. $T = 19°$

Esterlösung enthaltend	Eisenchloridlösg. enthaltend	Wäßrige Salzsäure enthaltend	Farbe direkt nach der Mischung
1 Mol	$^1/_5$ Mol	$^1/_5$ Mol	dunkelviolett
1 „	$^1/_5$ „	$^2/_5$ „	„
1 „	$^1/_5$ „	$^3/_5$ „	dunkel- bis hellviolett
1 „	$^1/_5$ „	$^4/_5$ „	„ „ „
1 „	$^1/_5$ „	$^5/_5$ „	hellviolett
1 „	$^1/_5$ „	$^6/_5$ „	hellviolett bis grauviolett
1 „	$^1/_5$ „	$^7/_5$ „	„ „ „
1 „	$^1/_5$ „	$^8/_5$ „	„ „ „
1 „	$^1/_5$ „	$^9/_5$ „	„ „ „
1 „	$^1/_5$ „	$^{10}/_5$ „	„ „ „
1 „	$^1/_5$ „	$^{20}/_5$ „	grau und violetter Schimmer
1 „	$^1/_5$ „	$^{50}/_5$ „	hellgrauer Schimmer

Wir sehen, daß bei geringer Salzsäurekonzentration eine Dunkelviolettfärbung, bei einer mäßigen Steigerung der Salzsäurekonzentration eine hellviolette Farbe und bei weiterer Zunahme der Salzsäure bis zu $^{50}/_5 = 10$ Mol eine Farbe auftritt, die einen hellgrauen Schimmer zeigt.[1]) Dieses Hellgrau ist die Mischfarbe aus dem Violett einer sehr verdünnten Eisenenolatlösung und dem Gelblichgrün der Eisenchlorid-

[1]) Bei allen Lösungen wurde eine Nachdunklung beobachtet, so daß das Maximum der Farbe erst nach etwa 15 Minuten erreicht war. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Bildung des Eisenenolats eine sehr langsame ist (wahrscheinlich infolge Zurückdrängung der Dissoziation des Eisenchlorids durch die zugefügte Salzsäure).

lösung. Nach etwa 12 Stunden sind sämtliche Lösungen gelblichgrün geworden. Hiermit können wir also die durch Salzsäure bewirkte totale Umwandlung des Enolsalzes in die Neutralform und freies Eisenchlorid als bewiesen annehmen. Daß wirklich Eisenchlorid vorhanden ist, wird dadurch kenntlich gemacht, daß die neun farbkonstant gewordenen Lösungen der drei Versuchsreihen II, III und IV auf Zusatz von neuer Esterlösung wieder die Enolsalzfarben annahmen, die dann im Verlaufe der Zeit durch Ketisierung wieder in Gelblichgrün übergingen.

Versuchsreihe IX. $T = 20°$

Versuch Nr.	Farbkonstante Lösung	Von neuem mit je 1 Tropfen alkohol. Esterlösung (1 : 1) versetzt. Farbe			
		direkt nach der Mischung	nach 1,5^h	nach 3^h	nach 15^h
1	II, 1	v	hv	bl	grbl
2	II, 2	v	hv	bl	grbl
3	II, 3	v	hv	bl	grbl

Versuchsreihe X. $T = 20°$

Versuch Nr.	Farbkonstante Lösung	Von neuem mit je 1 Tropfen alkohol. Esterlösung (1 : 1) versetzt. Farbe			
		direkt nach der Mischung	nach 1,5^h	nach 3^h	nach 15^h
1	III, 1	v	grbl	grbl	hgr
2	III, 2	bl	grbl	grbl	hgr
3	III, 3	bl	grbl	grbl	hgr

Versuchsreihe XI. $T = 20°$

Versuch Nr.	Farbkonstante Lösung	Von neuem mit je 1 Tropfen alkohol. Esterlösung (1 : 1) versetzt. Farbe	
		direkt nach der Mischung	nach 1,5^h
1	IV, 1	blgr[1])	hgr
2	IV, 2	blgr	hgr
3	IV, 3	blgr	hgr

[1]) Erst nach Zusatz von 2 Tropfen alkoholischer Esterlösung (1 : 1) erhält man eine Blaufärbung, die nach 3 Stunden in Hellgrün und schließlich in Gelblichgrün übergeht.

Während also in den alkoholischen Lösungen des Dicarboxylglutaconsäureesters leichtveränderliche Gleichgewichte von Enol- und Neutralester vorhanden sind, ist der Ester in Äther, Aceton, Chloroform, Benzol und Hexan nur in seiner Neutralform gelöst; denn in diesen Flüssigkeiten zeigte der Ester mit alkoholischen oder ätherischen Eisenchloridlösungen bei gewöhnlicher Temperatur keine Violettfärbung.

Nach W. Wislicenus[1]) ordnen sich die Lösungsmittel bezüglich ihrer Ketisierungs- oder Enolisierungstendenz nach abnehmender oder steigender Dielektrizitätskonstante[2]), sodaß also dem Wasser die größte, dem Hexan die kleinste isomerisierende Wirkung zukommen muß.

Von späteren Forschern[3]) konnte diese Regel bestätigt werden, so von A. Hantzsch beim Acetessigester[4]) und Oxalessigester[5]) und von Brühl beim Mesityloxydoxalessigester[6]), von anderen aber auch wieder nicht. Zu diesen letzteren gehören Michael und Hibbert[7]), die den β-Diacetbernsteinsäureester, das Dibenzoylacetyl-methan und den Mesityloxydoxalsäuremethylester in Blausäure, Methylcyanid, Nitromethan, Salpetersäureester, Äthyljodid usw. untersuchten und hierbei keine Beziehungen zwischen Dielektrizitätskonstante und Isomerisierungsgeschwindigkeit feststellten. Zu denselben Ergebnissen kam O. Dimroth[8]) nach erneuter Prüfung des Phenyloxytriazolcarbonsäureesters, und K. H. Meyer[9]) bei erneutem Studium des Acetessigesters.

Stobbe[10]) teilte auf Grund des damals vorhandenen Tatsachenmaterials die Lösungsmittel hinsichtlich ihrer Fähigkeit,

[1]) Ann. Chem. **291**, 161 und 179 (1896).

[2]) D.E. für Wasser 80; Methylalkohol 31,5; Äthylalkohol 25,8; Aceton 21,5; Chloroform 5,2; Äther 4,36; Schwefelkohlenstoff 2,6; Benzol 2,28; Hexan 1,88.

[3]) Vgl. die Zusammenstellung Ann. Chem. **326**, 359 (1903).

[4]) Ber. **43**, 3067 (1910).

[5]) Ber. **48**, 1407 (1915).

[6]) Ztschr. f. phys. Chem. **30**, 35 (1899).

[7]) Ber. **41**, 1080 (1908).

[8]) Ann. Chem. **377**, 131 (1910).

[9]) Ann. Chem. **380**, 226 (1911).

[10]) Ann. Chem. **326**, 359 (1903).

tautomere Substanzen bei konstanter Temperatur zu isomerisieren, in zwei Gruppen ein. Zu der ersten gehören vornehmlich die sauerstoffhaltigen (Wasser, Alkohol usw.) mit dissoziierenden Eigenschaften, zu der zweiten die sauerstofffreien (Chloroform, Benzol usw.) mit sehr geringer dissoziierender Kraft.

Der Dicarboxylglutaconsäureester folgt keiner der beiden Regeln; er ist nur im Äthylalkohol (nach W. Wislicenus[1]) auch im Methylalkohol) in einem Enol-Keto-Gleichgewicht vorhanden, während er in vielen anderen, sowohl sauerstoffhaltigen als auch sauerstofffreien Lösungsmitteln nur in der Neutralform auftritt. Er nimmt also unter den bisher untersuchten Tautomeren eine Sonderstellung ein.

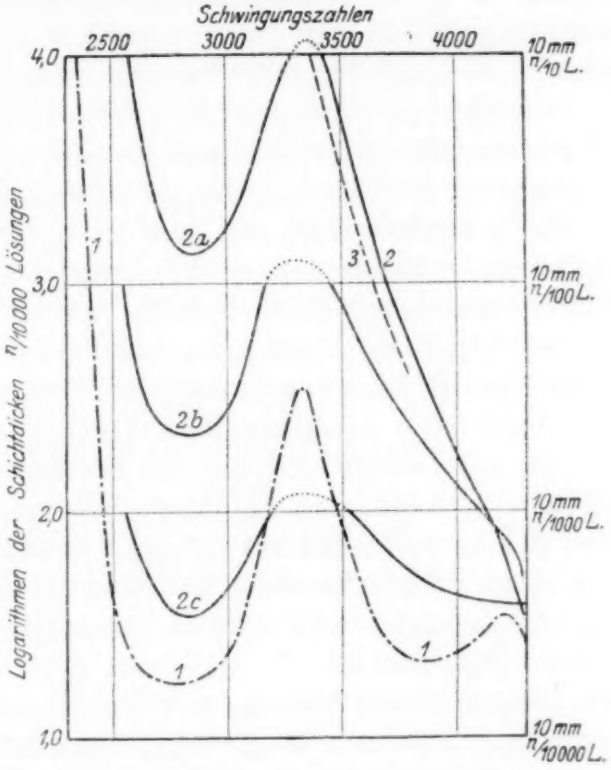
Um die auf colorimetrischem Wege gewonnenen Resultate durch eine andere Methode nachzuprüfen, haben wir in Anlehnung an die Arbeiten von Hantzsch[2]) über den Acetessigester und andere Tautomeren, die Absorptionsspektra der Enol- und Ketoform des Dicarboxylglutaconsäureesters nach der Hartley-Balyschen Methode in n/10000-, n/1000- und n/100-Lösung bestimmt. Diese Messungen bilden eine Fortsetzung und Ergänzung der Versuche Hartmanns[3]), der die Spektra des Natriumdicarboxylglutaconsäureesters und des freien Esters in n/5000, n/500 und n/50-Konzentration aufgenommen hat. In der untenstehenden Figur zeigt Nr. 1 die Absorptionskurve des neutralen, gelben Salzes in alkoholischer Lösung, Nr. 2 die Kurve der stark angesäuerten alkoholischen, sowie der neutralen Äther-, Chloroform- oder Hexanlösungen des farblosen Esters, Nr. 2a, b und c die Kurven einer neutralen alkoholischen Esterlösung, Nr. 3 die Kurve der neutralen alkoholischen Lösung des Äthyl-dicarboxyl-dicarbonsäureesters (III).

Die Absorption der alkoholischen Lösung des Natriumsalzes ist höchst charakteristisch; in höheren Konzentrationen kontinuierlich bis in das Violett hineinragend, in verdünnter

---

[1]) Ber. **31**, 142 (1898).
[2]) Ber. **43**, 3049 (1911); **48**, 1407 (1915).
[3]) Dies. Journ. [2] **83**, 190 (1911).

Lösung selektiv mit zwei breiten Ultraviolettbändern, deren Maxima bei $1/\lambda = 2800$ und 3900 liegen und deren Intensitäten gleich groß sind. Diese Kurve des Salzes dürfte auch die des freien Enols (I) sein.



1 — · — · — Natrium-dicarboxyl-glutaconsäurester in Alkohol

2 ——— { 1 Mol Dicarboxyl-glutaconsäureester + 10 Mol HCl in Alkohol
{ Dicarboxyl-glutaconsäureester in Äther, Chloroform oder Hexan

2a, b und c Dicarboxyl-glutaconsäureester in neutraler alkoholischer Lösung

3 – – – – – Äthyl-dicarboxyl-glutaconsäureester in Alkohol

Im Gegensatz hierzu absorbiert die stark angesäuerte alkoholische Lösung des freien Esters (Kurve Nr. 2) durchweg kontinuierlich im kürzerwelligen U. V. Die Abstände der Salz- und Esterkurven sind recht bedeutend; für die höheren Konzentrationen (von log 3—log 4) 1100—1300 Schwingungszahlen. Da nun die Kurven der Äther-, Chloroform- und Hexanlösungen des freien Esters identisch sind mit der Kurve der stark an-

gesäuerten alkoholischen Lösung, und da ferner der strukturell als Ketoform festgelegte Äthyl-dicarboxyl-glutaconsäureester (Kurve Nr. 3) ganz ähnlich absorbiert, ist die Kurve 2 als die des reinen Ketoesters II anzusprechen.

Sehr auffallend ist die Absorption der neutralen, alkoholischen Esterlösungen. Anstatt einer einzigen fortlaufenden Kurve erblicken wir hier für jede der drei verschieden konzentrierten Lösungen (n/10000, n/1000 und n/100) drei gesonderte Kurvenstücke. Alle diese Stücke haben ausgeprägte Bänder, deren Maxima nicht nur untereinander gleich sind ($1/\lambda = 2800$), sondern auch mit dem Maximum des einen Natriumsalzbandes zusammenfallen; ihr Hauptunterschied beruht auf ihren sehr stark abweichenden Intensitäten. Das zweite Band der Salzlösung (1) bei $1/\lambda = 3900$) ist bei 2c noch in sehr verflachter Form zu erkennen, bei 2a und bei 2b aber ersetzt durch eine kontinuierliche Absorption, die entweder ganz (2a) oder nahezu (2b) mit der des freien Esters (2) zusammenfällt. Hieraus darf gefolgert werden, daß die Kurven 2a, b und c Mischkurven aus 1 und 2 sind und daß in den drei alkoholischen Esterlösungen je nach dem Verdünnungsgrad wechselnde Enol-Keto-Gleichgewichte vorhanden sind.

Um zu prüfen, ob die Gleichgewichte sich etwa erst allmählich einstellen, wurden die Absorptionsspektra der drei Lösungen nach 5 Tagen nochmals aufgenommen. Das Resultat war dasselbe. Außerdem wurden vor der Messung das eine Mal die Lösungen längere Zeit auf 60° erwärmt, schnell auf + 20° (der üblichen Aufnahmetemperatur) abgekühlt, das andere Mal auf − 68° (im Kohlensäure–Äthergemisch) längere Zeit abgekühlt, und möglichst schnell auf + 20° wieder eingestellt. Immer erhielt man dasselbe Photogramm. Wie schon bei der colorimetrischen Methode, so ersehen wir auch hieraus, daß sich das Gleichgewicht zwischen Enol- und Neutralform in absolut alkoholischen Lösungen sofort beim Lösungsakt einstellt, daß also das Alter der Lösung hier keine Rolle spielt.

Der Dicarboxylglutaconsäureester gibt also für verschiedene Konzentrationen in alkoholischen Lösungen ein geradezu hervorstechendes Beispiel für die Unstimmigkeit des

Beerschen Gesetzes. Schon Hantzsch hat diese Anomalie für verschiedene Verdünnungen, wenn auch im weit geringeren Maße beim Acetessigester[1]), vornehmlich in Hexanlösungen und beim p-Dichlordioxyterephthalsäureester[2]) in Chloroform- und Methylalkohollösungen festgestellt.

Auch K. H. Meyer[3]) hat die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Konzentration gleichfalls am Acetessigester in absolutem Alkohol, in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Hexan mit Hilfe seiner Bromtitrationsmethode nachgewiesen.

O. Dimroth[4]) nimmt an, daß das Gleichgewicht zwischen Enol- und Ketoform von der Löslichkeit der beiden Komponenten in den betreffenden Lösungsmitteln abhängig ist, multipliziert mit einer für jeden Körper charakteristischen Konstante G, die sich aus der Löslichkeit L zweier desmotroper Formen und ihrer Konzentration C im Gleichgewicht berechnet:

$$G = \frac{C_{\text{Enol}}}{C_{\text{Keton}}} \cdot \frac{L_{\text{Keton}}}{L_{\text{Enol}}}$$

K. H. Meyer[5]) dagegen versucht die verschiedenen Gleichgewichte in verschiedenen Verdünnungen so zu erklären, daß er das Lösungsmittel auch in ganz geringen Konzentrationen nicht als konstant annimmt. Es ist also nicht reiner Alkohol, Benzol usw., sondern es ist eine wechselnde Mischung von Lösungsmittel und desmotropem Körper. Wird nun letzterer vermehrt, so wird damit auch das Lösungsmittel verändert. Beim Acetessigester hat Meyer mit Hilfe seiner Bromtitrationsmethode gefunden, daß noch bei n/5- bis n/10-Verdünnungen mit Zunahme der Konzentration der Enolgehalt fällt. In dem gleichsam neuen Lösungsmittel steigt also die Löslichkeit der Ketoform, und das Gleichgewicht wird nach dieser Seite hin verschoben.

Da nun die Gleichgewichte des Enol- und Neutral–Dicarboxylglutaconsäureesters in den verschiedenen Verdünnungen aus dem schon oben erwähnten Grunde, z. B. Titration mit

---

[1]) Ber. **43**, 3067 (1910).
[2]) Ann. Chem. **384**, 139 (1911).
[3]) Ber. **44**, 2722 (1911).
[4]) Ann. Chem. **377**, 127 (1910).
[5]) Ber. **44**, 2722 (1911).

Brom) experimentell nicht festgelegt werden konnten, wurden sie für n/100-, n/1000- und n/10000-Konzentration mit Hilfe der von Hantzsch[1]) aufgestellten „Mischungsregel" rechnerisch mit angenäherter Genauigkeit ermittelt.

Wir haben angenommen, daß die Absorptionskurve des Natrium-Dicarboxylglutaconsäureesters (1) der der reinen Enolform, die Kurve des mit Salzsäure versetzten Dicarboxylglutaconsäureesters (2), der reinen Neutralform entspricht, ferner daß 2a, b, c Kurven von Gemischen verschiedener Zusammensetzung der Komponenten darstellen. Aus der Gleichung

$$p_E = \frac{100 \cdot d_E \cdot (d_K - d_M)}{d_M \cdot (d_K - d_E)},$$

in der d_E die Schichtdicke einer n/10000- absolut alkoholischen Lösung des Natriumsalzes, d_K die Schichtdicke einer n/10000-Lösung des Neutralesters, d_M die Schichtdicke des Gemisches ebenfalls in n/10000-Verdünnung und p_E der jeweilige Prozentgehalt an Enol ist, ergab die Berechnung für verschiedene Schwingungszahlen im Mittel:

n/100-Lösung,	Gehalt	von	0,1—0,3	%	Enol
n/1000 „	„	„	32—34	„	„
n/10000 „	„	„	etwa 55	„	„

Durch diese Berechnung des Enol-Keto-Gleichgewichts erfährt die durch unsere colorimetrische Methode aus der Geschwindigkeit der Farbänderung (Ketisierung) ermittelte relative Menge an Enol ihre Bestätigung. Ferner stimmt dieses Resultat überein mit der geringen Menge Salzsäure bzw. Enol, die A. Hantzsch und Desch[2]) bei Leitfähigkeitsmessungen alkoholischer Lösungen von Ester–Eisenchloridgemischen gefunden haben.

Wir haben also in bezug auf die Abweichungen vom Beerschen Gesetz und auf die Gleichgewichtsverschiebungen bei Konzentrationsänderungen eine Parallele zwischen dem Dicarboxylglutaconsäureester und dem Acetessigester zu verzeichnen.

Ganz allgemein darf gesagt werden, daß die Ergebnisse

[1]) Ber. **44**, 1771 (1911); **45**, 559 (1912). Vgl. auch Hüttig, Z. f. physik. Chem. **88**, 172 (1914).

[2]) Ann. Chem. **323**, 1 (1902).

der colorimetrischen und der spektroskopischen Methode zu den gleichen Schlüssen über die Gleichgewichte zwischen der Enol- und der Ketoform des Dicarboxylglutaconsäureesters geführt haben.

Zur Ausführung der Versuche.

Darstellung des Dicarboxylglutaconsäureesters nach Conrad, Guthzeit und Dressel über sein gelbes Natriumsalz. Zersetzung des Salzes mit nicht allzu verdünnter Schwefelsäure. Das hierbei abgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der SO_4''-Reaktion gewaschen und über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrocknet. Verdunstung des Äthers durch wiederholtes Evakuieren. Der so gewonnene Ester hat einen ganz schwach gelblichen Schein. $Sdp._{18} = 200—204°$, $Sdp._{23} = 208—210°$.

Colorimetrische Untersuchnng des Esters.

a) Esterlösung. Hierzu dienten drei alkoholische Esterlösungen, von denen auf je 25 ccm absolutem Alkohol die erste Lösung 0,080 g, die zweite 0,070, die dritte 0,060 g Ester enthielten. Die Lösungen sind somit annähernd 1/100-, 1/110- und 1/135-molar.

b) Eisenchloridlösung. Diese Lösung enthielt auf 100 ccm absoluten Alkohols 4 g $FeCl_3$. Man verfuhr bei den Versuchen so, daß je 3,3 ccm von jeder der drei Lösungen des Esters mit je 1, 2, 3 Tropfen Eisenchlorid (1 Tropfen = 0,001 g $FeCl_3$) versetzt wurden.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg i/Pr.

Die metallkomplexbildende Eigenschaft des o-Oxychinolins und ihre analytische Verwendung

Von

R. Berg

(Eingegangen am 22. November 1926)

Bekanntlich vermag das Pyridin mit einzelnen Metallsalzen den Metallammoniakaten ähnlich gebaute, von diesen jedoch durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnete Komplexverbindungen zu bilden, in denen das Pyridin die Rolle der Ammoniakgruppen übernimmt.

Die Schwerlöslichkeit dieser Pyridinmetallsalze wird bereits analytisch ausgewertet. S. Kragen[1]) verwendet die in Alkohol schwer lösliche Pyridin–Cadmiumchloridverbindung zur quantitativen Bestimmung des Cadmiums, G. Spacu[2]) die Pyridin–Rhodanidkomplexe der Metalle Kupfer, Zink, Cadmium und Nickel zum Nachweis und zu ihrer Bestimmung.

Dieser Typus der Einlagerungsverbindungen $[Met.Pyr_2]X_2$, wobei X Halogen- bzw. Rhodanion ist, ändert sich, sobald an Stelle des Pyridins das Chinolin als basische Komponente verwendet wird. Während die Pyridinmetallsalze nur in neutraler Lösung beständig sind, läßt sich mit Hilfe von Chinolin bereits aus schwach saurer Lösung eine ganze Anzahl von Metallen fällen.

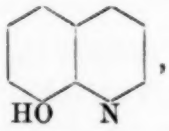
Wählt man endlich als basische Komponente das α- oder β-Naphthochinolin, so steigt die Beständigkeit der Metall-

[1]) S. Kragen, Monatsh. f. Chem. **37**, 931 (1916).

[2]) G. Spacu, Bullet. Societ. de Stinte din Cluj **1**, 314, 352, 361, 483 (1922).

komplexe dermaßen, daß sich die Metalle Cadmium, Quecksilber und Wismut auch aus stark mineralsaurer Lösung in Form ihrer schwer löslichen metallhalogenwasserstoffsauren Salze abscheiden lassen.[1])

Führt man in den stickstofffreien Ring des Chinolins in o-, m- und p-Stellung die negative Hydroxylgruppe ein, so ändert sich dessen chemischer Charakter und damit der Typus der entstehenden Komplexverbindung weitgehend. Nur noch mit Quecksilber und Wismut[1]) geben die Oxychinoline in mineralsaurer Lösung in Gegenwart von Brom- und Jodionen schwer lösliche Metallkomplexe, welche in ihrer Zusammensetzung und ihrem Bau den nicht hydroxylierten Chinolinverbindungen entsprechen. In essigsaurer, neutraler und alkalischer Lösung bilden dagegen die Oxychinoline innere Komplexsalze, von denen diejenigen des o-Oxychinolins,



dank ihrer Schwerlöslichkeit und Beständigkeit zum Nachweis, zur Bestimmung und Trennung zahlreicher Metalle hervorragend geeignet sind.

Die Tabelle I enthält eine Zusammenstellung des auf ihre Fällbarkeit durch o-Oxychinolin untersuchten Metalle.[2])

Bei den in essigsaurer Lösung ausgeführten Versuchen wurde die Mineralsäure durch Natriumacetatzusatz abgestumpft. Bei den leicht hydrolysierbaren Metallsalzen erfolgte außerdem noch ein Zusatz von Natriumtartrat.

Ebenso wurde bei den in ammoniakalischen und natronalkalischen Lösungen ausgeführten Reaktionen die Abscheidung der Metallhydroxyde durch Natriumtartratzusatz verhindert.

---

[1]) Die Untersuchungen über die analytische Verwendung des β-Naphthochinolins wurden mit Herrn cand. chem. O. Wurm ausgeführt und werden demnächst veröffentlicht.

[2]) Die Untersuchung der seltenen Elemente auf ihr Verhalten zu o-Oxychinolin ist noch nicht abgeschlossen.

Tabelle I

	Fällung in Gegenwart von				Fällung in Gegenwart von				Fällung in Gegenwart von		
	Natrium-acetat	Ammoniak	Natronlauge		Natrium-acetat	Ammoniak	Natronlauge		Natrium-acetat	Ammoniak	Natronlauge
Cu	+	+	+	Hg''	+	+	*	$Sb^{\cdots\cdot}$	–	–	–
Ag	+	–		Al	+	+	–	Bi	+	+	*
Be	–	+		Ti	+	+	–	Cr	–	–	–
Ca	–	±		Sn''	–	±	–	U	+	+	..
Sr	–	±		Sn''''	–	–	–	Mn	+	+	*
Ba	–	±		Pb	+	+	–	Fe''	+	+	+
Mg	–	+	+	As'''	–	–	–	Fe'''	+	+	–
Zn	+	+	+	$As^{\cdots\cdot}$	–	–	–	Co	+	+	*
Cd	+	+	+	Sb'''	–	±	–	Ni	+	+	*

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist die Fällung der Metalle mit o-Oxychinolin in natronalkalischer Lösung eine recht spezifische Reaktion. Nur Kupfer, Cadmium, Zink, Magnesium und zweiwertiges Eisen werden gefällt. Die mit einem * versehenen Elemente fallen unvollständig und nur, wenn sie in größerer Konzentration anwesend sind.

Auch die Fällbarkeit in essigsaurer oder ammoniakalischer Lösung, wenn sie auch nicht so spezifisch ist, wie diejenige in natronalkalischer Lösung, gestattet die Bestimmung und Trennung einer ganzen Anzahl von Metallen.

Als besonders wertvoll hat sich diese Methode zur Bestimmung von Magnesium, Zink, Cadmium, Aluminium, Wismut, Mangan, Uran, Eisen, Nickel und Kobalt erwiesen. Die Bestimmungen erfolgen am besten in essigsaurer, alkaliacetathaltiger Lösung. Nur Magnesium wird in ammoniakalischer Lösung gefällt.

Die Möglichkeit einer weitgehenden Trennung der Metalle durch Fällung teils in essigsaurer oder ammoniakalischer, teils in ätzalkalischer Lösung, geht aus der Tabelle I ohne weiteres hervor.

An erster Stelle ausschlaggebend für die Verwendbarkeit einer Fällungsreaktion im analytischen Sinne ist ihre Empfind-

lichkeit. In dieser Beziehung liegen die Verhältnisse bei den Metallfällungen mit o-Oxychinolin außerordentlich günstig.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeitsgrenze (Tabelle II) wurden 5 ccm der jeweiligen Metallsalzlösung in der Kälte mit einigen Tropfen einer frisch bereiteten einprozentigen alkoholischen Oxychinolinlösung versetzt und auf etwa 80° erwärmt. Trat nach 5—10 Minuten ein eben noch erkennbarer Niederschlag auf, so wurde aus der bekannten, in den angewandten 5 ccm enthaltenen Metallmenge (in der Tabelle in Milligramm ausgedrückt) die Empfindlichkeitsgrenze der Fällung berechnet.

In 5 ccm Gesamtvolumen enthielten die Lösungen Reihe I etwa 1 ccm gesättigter Natriumacetatlösung. Bei der Bestimmungen Reihe II wurden bei den durch Ammoniak fällbaren Metallen noch einige Tropfen einer gesättigten Natriumtartratlösung zugefügt. Die Lösungen III enthielten 0,5 ccm Natriumtartratlösung und 0,5 ccm 2 n-Natronlauge.

Tabelle II

	I		II		III	
	In Na-acetatlösung		In Ammoniaklösung		In natronalkal. Lösung	
	gefällte Metallmenge in mg	Empfindlichkeit	gefällte Metallmenge in mg	Empfindlichkeit	gefällte Metallmenge in mg	Empfindlichkeit
Cu	0,008	1 : 630 000	0,012	1 : 410 000	0,018	1 : 270 000
Mg	—	—	0,016	1 : 312 000	0,024	1 : 200 000
Zn	0,005	1 : 1000 000	0,018	1 : 277 000	0,035	1 : 140 000
Cd	0,012	1 : 416 000	0,024	1 : 200 000	0,048	1 : 104 000
Al	0,016	1 : 310 000	0,028	1 : 178 000	—	—
Bi	0,017	1 : 300 000	0,023	1 : 217 000	—	—
U	0,021	1 : 239 000	—	—	—	—
Mn	0,014	1 : 357 000	0,029	1 : 172 000	—	—
$Fe^{...}$	0,013	1 : 384 000	0,021	1 : 238 000	—	—
Co	0,016	1 : 312 000	—	—	—	—
Ni	0,020	1 : 250 000	—	—	—	—

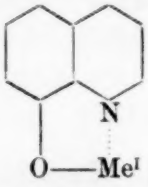
Wie man sieht, ist die Empfindlichkeit der meisten Oxychinolinfällungen recht groß. Zink läßt sich beispielsweise noch in einer Verdünnung 1 : 1000 000 fällen.

Die Farbe der Oxychinolate ist bei den meisten Metallen gelb bis grüngelb. Charakteristisch sind nur die Färbungen der Niederschläge der Ferri- (schwarz), der Ferro- (rot) und der Uranyl-Salze (rotbraun). Für diese Elemente ist das Oxychinolin noch besonders zum qualitativen Nachweis verwendbar.

Die angeführte Empfindlichkeit wird durch die Löslichkeit der genannten charakteristisch gefärbten Komplexe in organischen mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln noch gesteigert.

Die Fähigkeit der Metallkomplexbildung des o-Oxychinolins ist so groß, daß viele andere lösliche und schwer lösliche organische Metallkomplexverbindungen durch Behandeln mit o-Oxychinolin in die betreffenden Oxychinolate umgewandelt werden. Daß die Fällungen auch in Gegenwart von Tartraten eintreten, wurde bereits erwähnt. Dies kann gelegentlich analytisch vorteilhaft sein, z. B. bei der bekannten Trennung von Magnesium und Aluminium, oder von Nickel und Eisen, wobei das Magnesium als Phosphat, das Nickel als Dimethylglyoxim-Nickel in tartrathaltigen Lösungen gefällt werden. In den Filtraten können sofort, ohne der lästigen Zerstörung der Weinsäure, die Oxychinolinfällungen angeschlossen werden. Sogar das schwer lösliche Dimethylglyoxim-Nickel und die Kupferverbindung des Benzoinoxims werden durch Behandlung mit Oxychinolinlösung in die entsprechenden Nickel- und Kupferoxychinolate umgewandelt.

Die Zusammensetzung der Oxychinolinmetallverbindungen ist recht einfach. Es handelt sich bei ihnen, wie schon gesagt, um innere Komplexsalze, die auf ein Äquivalent des Metalles ein Molekül Oxychinolin enthalten. Für ein einwertiges Metall kann die Konstitution dieser inneren Komplexsalze durch folgende Formel ausgedrückt werden:



Außerdem enthalten noch einige Oxychinolate, wie z. B. die des Magnesiums, Zinks und Cadmiums noch chemisch

gebundenes Wasser, das erst bei 130—140° entweicht und wahrscheinlich in den Komplex unter koordinativer Absättigung des Metallatoms eingelagert ist.[1])

(Abweichend zusammengesetzt ist nur die Mercuriverbindung, die auf ein Atom Quecksilber ein Mol. Oxychinolin und 2 Mol. Wasser enthält, $Hg(C_9H_6NO).2H_2O$. Dieselbe zeigt auch insofern ein anormales Verhalten, als sie den Charakter einer Säure besitzt. Sie gibt in mineralsaurer Lösung mit Silber ein schwer lösliches Salz von der Zusammensetzung $[HgC_9H_6NO(OH)_2]Ag_2$, also das Silbersalz einer Hydroxosäure.)

Ein besonderer analytischer Vorzug der Oxychinolinmetallverbindungen ist, daß sie sämtlich gut krystallinisch sind und sich daher leicht filtrieren und auswaschen lassen. Sie sind ferner luftbeständig und zeigen eine konstante Zusammensetzung, oder lassen sich durch Erhitzen im Trockenschrank in eine konstante Wägungsform überführen.

Die Bestimmung der Metalle mittels der Oxychinolinfällung kann auf dreierlei Weise erfolgen: 1. durch direkte Wägung der Niederschläge, 2. durch Verglühen derselben und 3. auf maßanalytischem Wege.

1. Die direkte Wägung der Metalloxychinolate erfolgt entweder nach dem Trocknen derselben bei 100°, oder bei den chemisch gebundenes Wasser enthaltenden auf 130 bis 140°.

2. Das Verglühen der Niederschläge muß mit Vorsicht erfolgen, da die Oxychinolinmetallkomplexe zum Teil unzersetzt flüchtig sind. Einen Verlust vermeidet man durch einen Zusatz von Oxalsäure, die in der Hitze eine Zerstörung der Komplexe bewirkt. Die Metalle gelangen als Oxyde zur Wägung.

3. Bei weitem am bequemsten und schnellsten ist die maßanalytische Bestimmung. Diese beruht darauf, daß man in den durch Salz- oder Schwefelsäure zerstörten Kom-

[1]) Eine Reihe von Oxychinolinmetallverbindungen sind bereits beschrieben: Skraup, Monatsh. 3, 540 (1883); Mörner, Svensk. farm. Tidskr. 11, 121 (1907); Fox, Journ. Chem. Soc. 97, I, 1119 (1910); Bargellini u. Bellucci, Gazz. chim. 53, 605 (1923).

plexen das Oxychinolin bromometrisch nach folgender Reaktionsgleichung bestimmt:[1])

$$C_9H_7NO + 4\,Br = C_9H_5Br_2NO + 2\,HBr$$

Zur Erläuterung der vorstehend beschriebenen Methoden gebe ich nachstehend als Beispiel die Bestimmung des Magnesiums[2]) in den drei genannten Ausführungsformen.

1. Direkte Wägung des Niederschlages: In etwa 100 ccm einer ammoniumchloridhaltigen ammoniakalischen Lösung, die 0,0532 g Magnesium enthielt, wurde dieses mit einem geringen Überschuß einer 2prozent. alkoholischen o-Oxychinolinlösung in der Wärme gefällt und nach dem Absetzen der Mg-Oxychinolinniederschlag durch einen Glasfiltertiegel (P.-gr. 3/<7) filtriert. Der mit heißem Wasser gewaschene und abgesogene Komplex wurde bei 100° getrocknet. Gewicht des Niederschlages 0,7592 g. Das auf diese Weise gefällte und getrocknete Magnesiumoxychinolat besitzt die Zusammensetzung $Mg(C_9H_7NO)_2 . 2H_2O$ (Umrechnungsfaktor 6,98). Die gefundene Magnesiummenge berechnet sich daraus zu 0,0530 g Mg. Durch weiteres Trocknen bei 130—140° erhält man die wasserfreie Verbindung (Umrechnungsfaktor 7,78). Gewicht des Chinolates 0,6851 g, entsprechend 0,0533 g der gefundenen Magnesiummenge.

2. Verglühen des Niederschlages: 0,0630 g Magnesium wurden wie oben gefällt, auf einem aschefreien Filter gesammelt, nach dem Auswaschen mit etwa 2—3 g aschefreier Oxalsäure überschichtet und vorsichtig verglüht. Erhalten 0,1047 g MgO, entsprechend 0,0632 g Magnesium.

3. Maßanalytische Bestimmung: 0,0126 g Magnesium wurden wie bei 1. gefällt, filtriert und gewaschen. Der Niederschlag wurde in etwa 50 ccm 10 prozent. Salzsäure gelöst und

---

[1]) R. Berg, Wertbestimmung von Chinosolpräparaten (maßanalyt. Bestimmung von o-Oxychinolin) Pharmazeut. Ztg. 71, 1542 (1926).

[2]) Aus dem Bericht über die Düsseldorfer Naturforscher-Versammlung [Z. f. angew. Chem. 39, 1198 (1926)] ersehe ich, daß Herr F. Hahn ebenfalls das o-Oxychinolin zur Bestimmung des Magnesiums vorschlägt. Dies veranlaßt mich, meine bisherigen Ergebnisse in der vorliegenden kurzen Zusammenfassung bekannt zu geben. Die ausführliche Mitteilung erscheint demnächst an anderer Stelle.

nach Zusatz einiger Tropfen wäßriger Indigocarminlösung als Indicator in der Kälte tropfenweise mit einer n/10-Kaliumbromat–Bromidlösung bis zum Verschwinden der Indicatorfärbung versetzt. Der Umschlag erfolgt von Grün nach Gelb. Darauf wurde noch ein geringer Überschuß an Bromat–Bromidlösung zugesetzt, der Bromüberschuß durch Zusatz von Jodkalium gebunden und das frei gewordene Jod mit n/10-Natriumthiosulfatlösung gemessen.

Verbraucht wurden im vorliegenden Beispiel insgesamt 43,50 ccm n/10-Kaliumbromat–Bromidlösung. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 2,40 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung. Die vorliegende Oxychinolinmenge verbrauchte demnach 41,10 ccm n/10-Bromlösung. Da 1 ccm der Bromat–Bromidlösung 0,000304 g Mg entspricht, so berechnet sich daraus die gefundene Magnesiummenge zu 0,0125 g.

Die ausführliche Beschreibung der einzelnen Metallbestimmungen sowie Trennungen und die Mitteilung der Beleganalysen wird in Kürze an anderer Stelle erfolgen.

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen

Über die Einwirkung von Bromcyclohexan auf Arylhydrazine

Von

M. Busch und **Georg Haase**

(Eingegangen am 30. November 1926)

Läßt man Bromcyclohexan auf Phenylhydrazin in Alkohol einwirken, so findet auch bei Siedetemperatur eine Alkylierung des Hydrazins nur in minimalem Betrage statt, da das Halogenid unter Abspaltung von Bromwasserstoff überwiegend in Cyclohexen übergeht. Im Rohr unter Druck steigt die Ausbeute an hexyliertem Hydrazin schon auf etwa 25%. Am günstigsten verläuft der Alkylierungsprozeß, wenn Bromcyclohexan mit der zweifach molekularen Menge Phenylhydrazin ohne Zusatz eines Lösungsmittels erhitzt wird, wobei allerdings Vorsicht geboten, da sonst die Reaktion momentan einsetzt und die Masse durch Überhitzung zerstört wird.

Das entstandene Cyclohexyl-phenyl-hydrazin ist eine gut krystallisierende Base, die sich unter den unten angegebenen Bedingungen vom unveränderten Phenylhydrazin glatt trennen läßt. Von den Salzen ist das gut krystallisierende Nitrat durch ziemlich geringe Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet. Da die neue Verbindung Fehlingsche Lösung erst bei längerem Kochen reduziert und andererseits auch bei der Einwirkung von Cyclohexylbromid auf Natriumphenylhydrazin erhalten wurde, war anzunehmen, daß die Alkylierung an der Imidgruppe erfolgt, also das as. Cyclohexyl-phenyl-hydrazin,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_{11} \end{matrix} \!\!>\!\! N \cdot NH_2 ,$$

vorliegt. Tatsächlich läßt das gesamte Verhalten der Base keinen Zweifel, daß das asymmetrische, sekundäre Hydrazin

entstanden ist. Die Bildung des sym. disubstituierten Hydrazins oder eines Dihexyl-phenyl-hydrazins wurde nicht beobachtet.

Das Cyclohexyl-phenyl-hydrazin wird durch Oxydation mit Quecksilberoxyd normalerweise in das entsprechende Tetrazen $R_2N—N=N—NR_2$ übergeführt, mit Aldehyden erfolgt glatt Kondensation zu Hydrazonen. Bei letzteren glaubten wir anfangs die Neigung zur Bildung von Stereoisomeren zu beobachten, die uns interessierten, da solche bei sekundären asym. Hydrazinen relativ selten gefunden worden sind. Die nähere Untersuchung ergab aber, daß die aus den Mutterlaugen gewonnenen, im Gegensatz zu den meist gelben Hydrazonen orangefarbenen bis roten Produkte aus weniger reinen, krystallin erstarrten Tröpfchen der gleichen Hydrazonform bestehen.

Bei den Tolylhydrazinen ließ sich der Cyclohexylrest in der gleichen Weise einführen. Von den erhaltenen drei isomeren Cyclohexyl-tolyl-hydrazinen zeigt die Orthoverbindung insofern ein auffallendes Verhalten, als sie bei der Acylierung zwei Säurereste aufnimmt und das Chlorid 2 Mol. Salzsäure enthält, während sowohl die isomeren Tolylverbindungen als auch das Phenylderivat Monacylverbindungen liefern und einsäurige Salze bilden. Nach einer inzwischen aufgenommenen weiteren Untersuchung scheint diese merkwürdige Hebung der Basizität bei allen orthosubstituierten Arylhydrazinen mit der Hexylierung zu erfolgen; wir hoffen, hierüber bald Näheres berichten zu können.

Beschreibung der Versuche

as. Cyclohexyl-phenyl-hydrazin

10 g Bromcyclohexan werden mit 13,3 g reinem Phenylhydrazin (2 Mol.) im Ölbade auf 120° erwärmt, wobei nach kurzer Zeit bereits eine krystalline Abscheidung von Phenylhydrazinbromid erfolgt, zugleich entweichen geringe Mengen von Ammoniak sowie Cyclohexen. Nach einer Stunde läßt man die Temperatur langsam (im Verlauf von etwa 2 Stunden) auf 130° steigen und bleibt bei dieser Temperatur, bis die Reaktionsmasse zu einem Krystallbrei erstarrt ist. Die ganze

Operation erfordert 4—5 Stunden. Wie eingangs bemerkt, setzt die Reaktion plötzlich explosionsartig ein, wenn man zu Beginn der Operation über die angegebene Temperatur hinausgeht. Die Isolierung des Cyclohexyl-phenyl-hydrazins gestaltet sich sehr einfach auf Grund der Tatsache, daß die halogenwasserstoffsauren Salze der Cyclohexylarylhydrazine (wie der meisten as. sek. Hydrazine) im Gegensatz zu denen der primären Basen in Chloroform löslich sind. Man digeriert demgemäß die Reaktionsmasse mit reichlich Chloroform, wobei das entsandene bromwasserstoffsaure Phenylhydrazin ungelöst bleibt, leitet zur Abscheidung noch vorhandener geringer Mengen Phenylhydrazin etwas Chlorwasserstoff in das Filtrat, entfernt das noch ausgefallene Chlorid und destilliert nun das Chloroform ab. Dabei verliert das neue Hydrazin die aufgenommene Salzsäure, d. h. es bleibt fast reine sekundäre Base zurück. Der Rückstand wird nun mit Äther aufgenommen, Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet und das ausgefallene Salz aus Chloroform–Äther umkrystallisiert.

Das Chlorid,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_{11} \end{matrix}\!\!>\!N{-}NH_2 \,.\, HCl\,,$$

wird so in Büscheln von farblosen Nädelchen erhalten, die bei 196° schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Eisessig. Das Salz ist gut haltbar. Die Ausbeute betrug 72% der berechneten.

0,1868 g gaben 0,1228 g AgCl.
0,1276 g „ 14,4 ccm N bei 22° und 732 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{18}N_2 . HCl$:		Gefunden:
Cl	15,64	16,26 %
N	12,36	12,58 „

Wird das Chlorid mit wenig Wasser aufgenommen und konzentrierte Lauge hinzugefügt, so scheidet sich die Base als farbloses, bald krystallin erstarrendes Öl ab. Die Substanz fällt aus den meisten Lösungsmitteln ölig an, läßt sich aber bei einiger Vorsicht aus verdünntem Alkohol unter guter Kühlung in farblosen, glasglänzenden Tafeln vom Schmp. 33,5° gewinnen. Die Base ist nicht unzersetzt destillierbar; von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wird sie leicht auf-

genommen; in Wasser ist sie kaum löslich. Beim Liegen an der Luft zersetzt sie sich langsam unter Braunfärbung und schließlich Verschmierung.

0,1068 g gaben 0,2958 g CO_2 und 0,0944 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{18}N_2$:		Gefunden:
C	75,73	75,54 %
H	9,54	9,89 „

Das Cyclohexyl-phenyl-hydrazin bildet ein charakteristisches, in Wasser schwer lösliches Nitrat, das aus der wäßrigen Lösung des Chlorids auf Zusatz von Salpeterlösung in feinen, weißen, seidenglänzenden Nadeln zur Ausscheidung kommt. Umkrystallisiert aus verdünntem Alkohol schmolz das Salz bei 167°. Beim längeren Liegen an der Luft färbt es sich rötlich. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform.

0,1106 g gaben 16,4 ccm N bei 19° und 736 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{18}N_2 . HNO_3$:		Gefunden:
N	16,6	16,79 %

Das Sulfat krystallisiert aus Alkohol–Äther in farblosen Nadeln vom Schmp. 83°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, auch löslich in Chloroform.

0,3024 g gaben 0,1525 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{24}H_{36}N_4 . H_2SO_4$:		Gefunden:
S	6,7	6,93 %

Darstellung des Cyclohexyl-phenyl-hydrazins aus Natriumphenylhydrazin und Bromcyclohexan

16 g Natriumphenylhydrazin wurden in 50 ccm Benzol fein suspendiert und mit 20 g Bromcyclohexan unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt; nach wenigen Minuten gab sich der Eintritt der Reaktion durch stärkeres Aufsieden der Flüssigkeit zu erkennen, das nun ohne Wärmezufuhr eine Zeitlang anhielt, gleichzeitig entwichen geringe Mengen von Ammoniak. Nach Beendigung der Hauptreaktion ließen wir die Flüssigkeit etwa 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbade stehen, schüttelten die Reaktionsmasse dann zur Entfernung des ausgeschiedenen Chlornatriums wiederholt mit Wasser durch und destillierten das Benzol nach dem Trocknen mit Ätzkali ab. Der ölige Rückstand wurde in etwa dem vierfachen Volumen

Chloroform aufgenommen, Chlorwasserstoff zur Abscheidung unveränderten Phenylhydrazins eingeleitet, das ausfallende Chlorid, dessen Menge übrigens gering war, entfernt und das Chloroform abdestilliert. Aus dem öligen Rückstand wurde dann in der oben angegebenen Weise mittels Äther und Salzsäure das entstandene Cyclohexyl-phenyl-hydrazin als Chlorid isoliert. Die Ausbeute betrug 58%, war also geringer als bei dem erst angegebenen Verfahren.

Derivate des as. Cyclohexyl-phenyl-hydrazins

Die Acetylverbindung,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_{11} \end{matrix}\!\!>\!N\,.\,NH\,.\,COCH_3,$$

entsteht glatt, wenn man das Chlorid der Base in Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat einige Minuten kocht. Farblose Nädelchen vom Schmp. 91°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, kaum löslich in Wasser und Petroläther.

0,1048 g gaben 11,25 ccm N bei 21° und 739 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{20}ON_2$:		Gefunden:
N	12,07	12,12%

Die Benzoylverbindung,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_{11} \end{matrix}\!\!>\!N\,.\,NH\,.\,CO\,.\,C_6H_5,$$

nach Schotten-Baumann gewonnen, krystallisiert aus Alkohol in spießigen Nadeln vom Schmp. 212°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther und Benzol.

0,1288 g gaben 10,8 ccm N bei 20° und 751 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{22}ON_2$:		Gefunden:
N	9,52	9,65%

1-Cyclohexyl-phenyl-4-phenyl-semicarbazid,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_{11} \end{matrix}\!\!>\!N\,.\,NH\,.\,CO\,.\,NH\,.\,C_6H_5$$

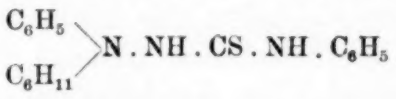
Aus einer ätherischen Lösung der äquimolekularen Mengen Cyclohexyl-phenyl-hydrazin und Phenylcyanat krystallisiert das

Semicarbazid nach einiger Zeit in feinen Nadeln aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol gewinnt man verfilzte, haarfeine Nadeln vom Schmp. 156°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol, Äther und Benzol, kaum löslich in Petroläther.

0,1305 g gaben 15,9 ccm N bei 18° und 736 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{23}ON_3$:	Gefunden:
N 13,59	13,84 %

Das 1-Cyclohexyl-phenyl-4-phenyl-thiosemicarbazid,

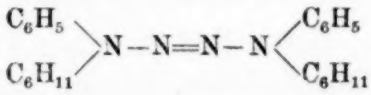


kann direkt aus dem Chlorid des Hydrazins gewonnen werden, indem man dieses in Alkohol mit der äquimolekularen Menge Phenylsenföl zusammenbringt. Nachdem die Flüssigkeit einige Zeit bei Zimmertemperatur gestanden, scheidet sich das Semicarbazid direkt oder — schneller — auf Zusatz von verdünnter Natriumacetatlösung als weißes, krystallines Pulver ab. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol fallen farblose Nadeln vom Schmp. 156° an. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther.

0,1068 g gaben 12,5 ccm N bei 19° und 739 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{23}N_3S$:	Gefunden:
N 12,92	13,29 %

Dicyclohexyl-diphenyl-tetrazen,



2 g Cyclohexyl-phenyl-hydrazin wurden in etwa 20 ccm Chloroform so lange mit gelbem HgO behandelt, als noch eine Schwärzung des Oxyds erfolgte. Die dunkelbraune Lösung hinterließ nach Entfernung des Oxyds und Abdunsten im Vakuum in dunkles Öl eingebettete Krystalldrusen. Die durch Waschen mit Alkohol von anhaftendem Öl befreiten Krystalle konnten durch Lösen in wenig Chloroform und Zusatz von Alkohol, in dem sie schwer löslich, in farblosen Nadeln erhalten werden, die bei 101° unter Gelbfärben und Aufschäumen schmelzen. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt das Tetrazen

unter schwachem Verpuffen. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz eines Tropfens konzentrierter HCl unter Stickstoffentwicklung dunkelviolett. Das Tetrazen ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Äther und Benzol, schwer in Alkohol und Petroläther. Ausbeute 85%.

0,0038037 g gaben 0,516 ccm N bei 24° und 738 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{32}N_4$:		Gefunden:
N	14,89	15,14 %

Die nachstehend beschriebenen Hydrazone konnten sämtlich gewonnen werden, indem zur alkoholischen Lösung des Hydrazinchlorids der betreffende Aldehyd in geringem Überschuß gegeben wurde. Die Kondensation erfolgt bereits bei gewöhnlicher Temperatur und gibt sich durch Gelb- oder Rotfärbung der Flüssigkeit zu erkennen. Die ziemlich niedrig schmelzenden und in Alkohol löslichen Hydrazone kommen bei guter Kühlung meist krystallin zur Abscheidung.

Benzal-cyclohexyl-phenyl-hydrazon

Aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 58°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther.

0,1126 g gaben 10,4 ccm N bei 19° und 730 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2$:		Gefunden:
N	10,07	10,37 %

m-Nitrobenzal-cyclohexyl-phenyl-hydrazon

Kanariengelbe, derbe Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 78°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Identisch mit dem von Busch und Gebelein[1]) erhaltenen Hydrazon.

0,1374 g gaben 16,3 ccm N bei 23° und 735 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{21}O_2N_3$:		Gefunden:
N	13,00	13,23 %

p-Nitrobenzal-cyclohexyl-phenyl-hydrazon

Ockergelbe Nadeln. Schmp. 88°. Löslichkeit ähnlich der m-Verbindung.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **115**, 107 (1927).

0,1320 g gaben 15,1 ccm N bei 20° und 739 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{21}O_2N_3$:		Gefunden:
N	13,00	12,96 %

p-Dimethylaminobenzal-cyclohexyl-phenyl-hydrazon

Bei der Kondensation wurde die alkoholische Lösung der Komponenten mit einigen Tropfen Eisessig versetzt. Gelbliche, glänzende Blättchen, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 69° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

0,1241 g gaben 14,6 ccm N bei 19° und 732 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{27}N_3$:		Gefunden:
N	13,08	13,23 %

o-Oxybenzal-cyclohexyl-phenyl-hydrazon,

aus Cyclohexyl-phenyl-hydrazin und Salicylaldehyd in Alkohol, der mit wenig Eisessig angesäuert. Farblose, feine Nädelchen vom Schmp. 59°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, weniger in Benzol, sehr schwer löslich in Petroläther. Das Hydrazon läßt saure Eigenschaften nicht erkennen, scheint demgemäß in der chinoiden Form

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_{11} \end{matrix}\right\rangle N \cdot NH{-}CH{=}C_6H_4{=}O$$

vorzuliegen.

0,1302 g gaben 11,1 ccm N bei 20° und 738 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{22}ON_2$:		Gefunden:
N	9,52	9,64 %

Zimtaldehyd-cyclohexyl-phenyl-hydrazon

Das Hydrazon krystallisiert aus Alkohol in hellgelben Drusen. Schmp. 62°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

0,1166 g gaben 9,6 ccm N bei 20° und 737 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{24}N_2$:		Gefunden:
N	9,21	9,30 %

Acetophenon-cyclohexyl-phenyl-hydrazon

Die alkoholische, mit wenig Eisessig versetzte Lösung der Komponenten wurde kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Aus der

dunkelgelben Flüssigkeit konnte bei guter Kühlung durch vorsichtiges Fällen mit Wasser ein krystalliner Niederschlag erhalten werden, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol das Hydrazon in hellgelben, derben Krystallen lieferte. Schmp. 85°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

0,1260 g gaben 10,9 ccm N bei 21° und 737 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2$:		Gefunden:
N	9,59	9,74 %

as. Cyclohexyl-orthotolyl-hydrazin,

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_6H_{11} \end{matrix} \!\!>\!\! N \cdot NH_2$$

Bei der Einwirkung von Cyclohexylbromid auf o-Tolylhydrazin macht sich der Einfluß des Orthosubstituenten insofern bemerkbar, als die Reaktion entschieden träger verläuft als beim Phenylhydrazin, und man beim Erhitzen der Mischung der Komponenten nicht so vorsichtig zu Werke zu gehen braucht; jedenfalls wurde bei den oft wiederholten Versuchen niemals ein so stürmisches Einsetzen der Reaktion beobachtet. Wir erwärmten das Halogenid (13,4 g) mit der doppelten molekularen Menge o-Tolylhydrazin (20 g) im Paraffinbad einige Zeit auf 125°, hielten die Masse schließlich noch etwa 3 Stunden bei 130—135°, wobei wiederum etwas Ammoniak und Cyclohexen entwich. Die breiige Reaktionsmasse wurde wiederholt mit Chloroform (200 ccm) digeriert, von dem ungelöst bleibenden bromwasserstoffsauren Tolylhydrazin abfiltriert und in den Auszug zur Entfernung noch vorhandenen Tolylhydrazins etwas Chlorwasserstoff eingeleitet. Dem nach Abdestillieren des Chloroforms verbleibenden, dickflüssigen, dunklen Rückstand oder auch direkt der Chloroformlösung wird das neue sekundäre Hydrazin durch kräftiges Schütteln mit etwa 10prozent. Salzsäure entzogen, durch Lauge in Freiheit gesetzt und mit Äther aufgenommen. Aus der mit Ätzkali getrockneten ätherischen Lösung fällt nunmehr beim vorsichtigen Einleiten von Salzsäure das

salzsaure Cyclohexyl-o-tolyl-hydrazin

als fast farblose Krystallmasse nieder. Ausbeute 53%. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol–Äther erhält man das Salz in

Nadeln vom Schmp. 207°; es ist gut haltbar, leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Benzol, unlöslich in Äther. Von Chloroform wird es schwer, jedenfalls ganz erheblich schwerer aufgenommen als das Chlorid der Phenylverbindung und die der unten beschriebenen isomeren Cyclohexyltolylhydrazine. Unsere Vermutung, daß diese abweichenden Eigenschaften durch eine andere Zusammensetzung verursacht sei, wurde durch die Analyse bestätigt: es liegt das zweisäurige Salz $C_7H_7(C_6H_{11})N—NH_2.2HCl$ vor:

0,1810 g gaben 0,1884 g AgCl.
0,1108 g „ 10,2 ccm N bei 19° und 725 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{20}N_2.2HCl$:		Gefunden:
Cl	25,59	25,75 %
N	10,36	10,27 „

Versuche, das Monochlorid zu erhalten, waren ohne Erfolg. Die aus dem Dichlorid durch Lauge abgeschiedene Hydrazinbase stellte ein gelbliches Öl dar, das nicht erstarrte, bald sich dunkler färbte und sich weiterhin zersetzte. Das Nitrat ist im Gegensatz zu dem der Phenylverbindung in Wasser leicht löslich. Das Sulfat konnte aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 212° erhalten werden.

Die Benzoylierung nach Schotten-Baumann führte zum

Dibenzoyl-cyclohexyl-orthotolyl-hydrazin,
$C_7H_7(C_6H_{11})N—N(CO.C_6H_5)_2$,

das aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 141° krystallisiert. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, kaum löslich in Äther und Petroläther.

0,1360 g gaben 8,1 ccm N bei 24° und 733 mm.
0,1039 g „ 6,2 ccm N bei 20° „ 740 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{28}O_2N_2$:		Gefunden:	
N	6,79	6,60	6,78 %

Diacetyl-cylohexyl-orthotolyl-hydrazin,
$C_7H_7(C_6H_{11})N—N(CO.CH_3)_2$

Das Hydrazinchlorid wird in Essigsäureanhydrid mit überschüssigem Natriumacetat kurz aufgekocht, das Anhydrid mit Wasser zerlegt und die Säure zum größten Teil neutralisiert; dabei scheidet sich die Acetylverbindung krystallin ab, eventuell

muß man die in Wasser ziemlich leicht lösliche Verbindung mit Kochsalz aussalzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, weniger leicht in Ligroin, schwer löslich in Petroläther. Aus Benzin (Sdp. 70—80°) erhält man seidenglänzende, feine Nadeln vom Schmp. 110,5°; aus Wasser (Zusatz von Kochsalz) fallen derbe, farblose Kryställchen vom gleichen Schmelzpunkt aus.

0,00347 g gaben 0,295 ccm N bei 21° und 747 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{24}O_2N_2$:		Gefunden:
N	9,72	9,70 %

o-Nitrobenzal-cyclohexyl-orthotolyl-hydrazon

Die Kondensation zum Hydrazon beginnt bereits bei Zimmertemperatur, wenn man das salzsaure Hydrazin mit o-Nitrobenzaldehyd in Alkohol zusammenbringt; sie vollzieht sich jedoch weniger leicht als beim Cyclohexyl-phenyl-hydrazin und wird zweckmäßig durch einmaliges Aufsieden der Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Natriumacetat zu Ende geführt. Die Reaktionshemmung bietet speziell im vorliegenden Falle im Hinblick auf die Gegenwart zweier Orthosubstituenten nichts Auffallendes. Das Hydrazon schießt aus Alkohol in ockergelben Nadeln vom Schmp. 76° an; es wird von Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform sehr leicht aufgenommen, wenig von Petroläther.

0,1248 g gaben 14,4 ccm N bei 23° und 740 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{23}O_2N_3$:		Gefunden:
N	12,46	12,59 %

Nach anderweitigen Erfahrungen sollten im vorliegenden Falle die Bedingungen zur Bildung der beiden stereoisomeren Formen günstig liegen, es ist aber nicht gelungen, eine zweite Form zu fassen. Wir haben zwar bei verschiedenen der in dieser Abhandlung beschriebenen Hydrazone neben den meist gelben Verbindungen aus der Mutterlauge dunklere, orangefarbene oder rote Produkte isolieren können, sie erwiesen sich unter dem Mikroskop als erstarrte Öltröpfchen und lieferten beim Umkrystallisieren auch unter Vermeidung jeglicher Erwärmung immer nur die genannten gelben Formen.

m-Nitrobenzal-cyclohexyl-orthotolyl-hydrazon

Aus m-Nitrobenzaldehyd und Cyclohexyl-orthotolyl-hydrazin. Aus der ziegelroten Reaktionsflüssigkeit fiel zunächst ein dunkelrotes Öl an, aus dessen alkoholischer Lösung bei einiger Vorsicht glänzende, gelbe Nadeln gewonnen werden konnten. Schmp. 79°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

0,1248 g gaben 13,4 ccm N bei 20° und 738 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{23}O_2N_3$:		Gefunden:
N	12,46	12,15 %

p-Nitrobenzal-cyclohexyl-orthotolyl-hydrazon

Hellgelbe, feine Nädelchen vom Schmp. 94°. Löslichkeit ähnlich der Metaverbindung.

0,1332 g gaben 14,8 ccm N bei 22° und 740 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{23}O_2N_3$:		Gefunden:
N	12,46	12,52 %

p-Dimethylaminobenzaldehyd-cyclohexyl-orthotolyl-hydrazon

Bringt man Dimethylaminobenzaldehyd mit dem Hydrazin in Alkohol unter Zusatz von einigen Tropfen Eisessig zusammen, so gibt sich der Eintritt der Kondensation alsbald durch intensive Gelbfärbung der Flüssigkeit zu erkennen; nach einmaligem Aufsieden der Lösung ist die Reaktion beendet. Das Hydrazon kommt nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Wasser in mehr oder weniger gelb bis orange gefärbten Nadeln zur Abscheidung, erscheint aber nach dem Reinigen aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in schwach gelblichen, flachen Nadeln von lebhaftem Glasglanz. Schmp. 106—107°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

0,1188 g gaben 13,4 ccm N bei 20° und 739 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{29}N_3$:		Gefunden:
N	12,53	12,78 %

as. Cyclohexyl-metatolyl-hydrazin

Die Einwirkung von Cyclohexylbromid auf m-Tolylhydrazin vollzieht sich ähnlich wie beim Phenylhydrazin, d. h. auch hier

muß man die Temperatur sehr vorsichtig ansteigen lassen. Man erhitzt zunächst bis 115°, wobei nach kurzer Zeit die Reaktionsmasse Blasen wirft, Ammoniak und Cyclohexen entweichen und langsam die Abscheidung von krystallinem Tolylhydrazinbromid beginnt. Nach Verlauf einer Stunde läßt man die Temperatur des Paraffinbades ganz allmählich auf 130° steigen. Sobald die Krystallmasse nicht mehr merklich zunimmt, was nach 2—3 Stunden der Fall, wird das je nach der Dauer des Erhitzens mehr oder weniger dunkelbraun gefärbte Reaktionsprodukt (aus 20 g Metatolylhydrazin und 13,4 g Cyclohexylbromid) mit etwa 100 ccm Chloroform behandelt und das Cyclohexyl-metatolyl-hydrazin, wie oben bei der Orthoverbindung beschrieben, in Form des Chlorids isoliert. Ausbeute 8,6 g = 42% der berechneten.

Das Cyclohexyl-metatolyl-hydrazinchlorid krystallisiert aus Alkohol in farblosen, feinen Nadeln, die bei 203° schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, kaum löslich in Äther.

0,2120 g gaben 0,1283 g AgCl.
0,1230 g „ 12,8 ccm N bei 19° und 737 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{21}N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	14,73	14,97 %
N	11,64	11,89 „

Die aus dem Chlorid erhaltene Base bildete ein gelbliches, dickflüssiges Öl, daß auch in Kältemischung nicht erstarrte. Von den Salzen erwies sich sowohl das salpetersaure wie das schwefelsaure als in Wasser leicht löslich. Beim Behandeln mit Benzoylchlorid nimmt diese Base nur eine Benzoylgruppe auf; die

Benzoylverbindung, $C_7H_7(C_6H_{11})N.NH.CO.C_6H_5$,

setzt sich aus Alkohol in drusenförmigen Krystallen ab. Schmp. 119°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, kaum löslich in Petroläther und Wasser.

0,1252 g gaben 10,1 ccm N bei 18° und 739 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{24}ON_2$:		Gefunden:
N	9,09	9,20 %

as. Cyclohexyl-paratolyl-hydrazin

Diese Base konnte analog der Metaverbindung gewonnen werden; das dabei zunächst anfallende

Chlorid, $C_7H_7(C_6H_{11})N—NH_2.HCl$

kommt aus konzentrierter, alkoholischer Lösung in zu Büscheln vereinigten, farblosen Nädelchen zur Abscheidung. Schmp. 208°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

0,1744 g gaben 0,1065 g AgCl.
0,1156 g „ 12,0 ccm N bei 20° und 737 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{21}N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	14,73	15,11 %
N	11,64	11,73 „

Die aus dem Salz zunächst ölig abgeschiedene Base erstarrt bald krystallin und kann ähnlich der entsprechenden Phenylverbindung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden, wodurch man sie in feinen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 55° gewinnt. Sie ist in den gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich, Wasser nimmt nur sehr geringe Mengen auf. Fehlingsche Lösung wird von dieser wie von den oben beschriebenen Hydrazinbasen erst beim längerem Kochen reduziert.

0,1204 g gaben 0,3364 g CO_2 und 0,1088 g H_2O.
0,1242 g „ 15,3 ccm N bei 19° und 736 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{20}N_2$:		Gefunden:
C	76,39	76,21 %
H	9,87	10,11 „
N	13,72	13,95 „

Versetzt man die wäßrige Lösung des salzsauren Cyclohexyl-paratolyl-hydrazins mit Salpetersäure, so fällt das schwer lösliche Nitrat, $C_7H_7(C_6H_{11})N—NH_2.HNO_3$, als weißer, krystalliner Niederschlag aus; aus konzentrierter Lösung kann das Salz auch ölig anfallen, wird aber — namentlich beim Bearbeiten mit dem Glasstab — bald fest. Es läßt sich aus Alkohol–Äther in feinen, farblosen Nädelchen erhalten, die bei 149° schmelzen und sich bei längerem Liegen rot färben. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther.

0,1402 g gaben 19,5 ccm N bei 17° und 738 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{21}O_3N_3$:		Gefunden:
N	15,73	15,90 %

Benzoylverbindung, $C_7H_7(C_6H_{11})N.NH.CO.C_6H_5$. Farblose, vielfach kreuzweise miteinander verwachsene Nadeln vom Schmp. 201° (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Benzol, kaum löslich in Äther und Petroläther.

0,1520 g gaben 12,3 ccm N bei 15° und 735 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{24}ON_2$:		Gefunden:
N	9,09	9,27 %

Di-cyclohexyl-paratolyl-tetrazen,

$C_7H_7(C_6H_{11})N—N=N—N(C_6H_{11})C_7H_7$

Das Tetrazen entsteht in guter Ausbeute, wenn die Hydrazinbase in Chloroform unter Eiskühlung mit HgO behandelt wird. Die im Vakuum zur Verdunstung gebrachte Chloroformlösung hinterließ derbe Krystalle, die von anhaftendem, dunklem Öl durch Waschen mit wenig kaltem Alkohol leicht befreit werden konnten. Die Substanz setzt sich auch aus alkoholischer Lösung in derben, farblosen Krystallen ab, die bei 151—152°-unter Blasenwerfen zu dunkelbraunem Öl schmelzen. Unter der Einwirkung von Mineralsäuren zersetzt sich das Tetrazon ebenfalls unter Stickstoffentwicklung; auf dem Platinblech brennt es ab, ohne zu verpuffen. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol und Petroläther.

0,0030130 g gaben 0,377 ccm N bei 24° und 738 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{36}N_4$:		Gefunden:
N	13,86	13,93 %

p-Nitrobenzal-cyclohexyl-paratolyl-hydrazon,

aus dem Hydrazinchlorid und p-Nitrobenzaldehyd durch kurzes Erwärmen in alkoholischer Lösung. Dunkelgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 119°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

0,1222 g gaben 13,7 ccm N bei 23° und 740 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{23}O_2N_3$:		Gefunden:
N	12,46	12,60 %

Mitteilung aus dem Laborator. für chem. Technologie anorgan. Stoffe der Deutschen Techn. Hochschule Prag

Über die Autoxydation des Lignins

Von

Hugo Ditz und **Rudolf May**

(Eingegangen am 23. Dezember 1926)

Den vor einigen Jahren von Franz Fischer und Hans Schrader[1]) durchgeführten Untersuchungen über die Autoxydation des Lignins ist durch die aus ihren Ergebnissen hinsichtlich der Entstehung der Kohlen gezogenen Folgerungen ein weitgehendes Interesse entgegengebracht worden. Die große Zahl von Veröffentlichungen über die von ihnen aufgestellte Hypothese der Kohlenbildung hat noch zu keiner Übereinstimmung in den vielfach divergierenden Ansichten über diese Frage geführt und die Diskussionen darüber, ob die Kohlen nur oder vornehmlich aus dem Lignin oder nur aus der Cellulose oder schließlich aus beiden Hauptbestandteilen des Holzes (Cellulose und Lignin) entstanden sind, sind wohl noch nicht abgeschlossen. Die hier bestehenden Schwierigkeiten sind ja wiederholt erörtert worden.[2]) Abgesehen davon, daß die chemische Natur der Hauptbestandteile des Urmaterials (Cellulose und Lignin) trotz der auch in den letzten Jahren darüber durchgeführten Untersuchungen noch nicht ausreichend erforscht ist, sind auch die verschiedenen Möglichkeiten, unter welchen äußeren Bedingungen die Veränderungen des Urmaterials, die zur Kohlenbildung geführt haben sollen, stattgefunden haben, wie Temperatur, Druck, Mitwirkung von Luft

[1]) F. Fischer u. H. Schrader, Brennstoffchemie **3**, 65 (1922); H. Schrader, Brennstoffchemie **3**, 161, 181 (1922).

[2]) Vgl. z. B. Fritz Hofmann, Zur Chemie der Kohle, Mitteilungen aus dem schlesischen Kohlenforschungsinstitut Bd. I, S. 54 ff. (1922).

und Wasser oder anderer Agentien[1]) begreiflicherweise durchaus nicht geklärt.

Vielleicht die größte Schwierigkeit für die experimentelle Behandlung des Problems bildet aber der Umstand, daß die Kohlenbildung ein Naturvorgang ist, dessen zeitlicher Verlauf auf Jahrmillionen geschätzt wird, während die experimentellen Beobachtungen sich naturgemäß meistens nur auf Tage, Wochen oder Monate erstrecken konnten. Die Frage, ob bei der so großen Entstehungszeit einer unendlich großen Reaktionsdauer eine unmeßbar kleine Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber gestanden ist, läßt sich schon aus dem Grunde schwer diskutieren, da die Kohlenbildung wohl aus einer Reihe von nebeneinander und nacheinander vor sich gehenden Vorgängen bestanden haben dürfte, von denen der eine relativ rasch, der andere äußerst langsam verlaufen könnte. Nimmt man z. B. nach der Ansicht von Fischer und Schrader[2]) an, daß das Verschwinden der Cellulose durch bakterielle Einflüsse zur Anreicherung des Lignins und der harz- und wachsartigen Pflanzensubstanzen geführt hat, aus deren Umwandlungsprodukten die Kohlen im wesentlichen entstanden sind, so könnte das Verschwinden der Cellulose und die Umwandlung des dadurch angereicherten Lignins in Kohle mit ganz verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit verlaufen sein. Ebenso könnte die Umwandlung des Lignins durch Autoxydation in Huminsäuren verhältnismäßig rascher als die weitere Umwandlung der Huminsäuren in Kohle vor sich gegangen sein. Aus naheliegenden Gründen ist über den zeitlichen Verlauf dieser Teilvorgänge (absolut und relativ) in den bisherigen Veröffentlichungen nur wenig enthalten. Wohl ist gerade die Autoxydation des Lignins auch im Vergleich mit Cellulose und Holz in quantitativer Hinsicht, zum Teil auch als Funktion der Zeit, studiert worden. Die aus den erhaltenen Zahlen gezogenen Folgerungen sind aber, wie aus den folgenden Betrachtungen zu ersehen sein wird, nicht durchwegs eindeutig sichergestellt und sie sind

[1]) Vgl. z. B. Carl G. Schwalbe u. Rudolf Schepp, Ber. 57, 319, 881 (1924); 58, 2500 (1925); ferner C. Wehmer, Brennstoffchemie 6, 101 (1925).

[2]) Fischer u. Schrader, Entstehung und chemische Struktur der Kohle, 2. Aufl., S. 22 (1922).

auch für den Verlauf des Vorganges in der Natur nicht näher ausgewertet worden. Dies wohl aus dem Grunde, da ja, um die Autoxydation in den Beobachtungszeiten quantitativ feststellen bzw. vergleichen zu können, optimale Versuchsbedingungen gewählt werden, ohne Rücksicht darauf, ob diese prinzipiell den Naturvorgängen entsprechen können. So ist z. B. nach den Untersuchungen von Fischer und Schrader der Autoxydationsvorgang von der Gegenwart einer bestimmten Menge bzw. Konzentration von Alkalihydroxyd abhängig und die vergleichenden Versuche (Autoxydation von Lignin, Holz, Cellulose) wurden schließlich in Gegenwart der optimalen Mengen Alkalihydroxyd durchgeführt. Es wird aber die Frage nur gestreift, ob auch beim Naturvorgang die Autoxydation bei der bei den Versuchen festgestellten optimalen, relativ hohen oder bei einer sehr niedrigen Hydroxylionenkonzentration erfolgt sein dürfte und wodurch das alkalische Medium oder eine bestimmte optimale Hydroxylionenkonzentration hervorgerufen war.[1])

Es ist zumindest wahrscheinlich, daß die Autoxydation des Lignins in der Natur unter Verhältnissen erfolgt ist, bei welchen dieser Vorgang nur mit relativ geringer Reaktionsgeschwindigkeit verlaufen kann. Andererseits könnte dieser oder einer der anderen Teilvorgänge, die schließlich zur Kohlenbildung führen sollen, die an sich unter ungünstigen Verhältnissen mit äußerst geringer Reaktionsgeschwindigkeit verlaufen, eine katalytische Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit erfahren. Hierbei könnten die als Katalysatoren wirkenden Stoffe dem Urmaterial, dem Holz, entstammen. Der naheliegende Gedanke, daß bei der Kohlenbildung katalytische Einflüsse mitgewirkt haben können, ist ja schon von anderer Seite angedeutet oder ausgesprochen worden.[2])

Die von Fischer und Schrader vergleichsweise durchgeführten Versuche über die Autoxydation von Cellulose, Lignin, Holz (Kiefernsägemehl) ergaben, bei einer Versuchsdauer von 41 Tagen in Gegenwart bestimmter Mengen von Alkalihydroxyd, für 1 g Substanz:

[1]) Vgl. diesbezüglich auch die Bemerkungen von Wehmer, a. a. O.

[2]) Vgl. z. B. Marcusson u. Wisbar, Z. f. angew. Chem. 37, 917 (1924); R. Lessing, Brennstoffchemie 2, 138 (1922).

bei der Cellulose eine Aufnahme von 28 ccm Sauerstoff
beim Lignin „ „ „ 82 ccm „
beim Sägemehl „ „ „ 50 ccm „

Die Menge der aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern ausgefällten autoxydierten Substanzen betrug bei der Cellulose 0,06 g, bei dem Lignin 0,21 g, bei dem Sägemehl 0,04 g. Schrader[1]) erklärte den Befund in nachstehender Weise: „Beim Holz hat anscheinend die Cellulose, sei es in chemischer Bindung, sei es mechanisch, als Schutzdecke für das Lignin gewirkt und so die Aufnahme von Sauerstoff und die Huminsäurebildung verzögert."

Diese Folgerung hat sich aus dem unmittelbaren Vergleich der angegebenen, sich auf 1 g Lignin, bzw. Sägemehl beziehenden Zahlen ergeben. Man gelangt aber zu einer anderen Folgerung, wenn man die aufgenommene Menge Sauerstoff auf die gleiche Menge Lignin bezieht. Nimmt man den Ligningehalt des Holzes[2]) mit rund 28% und in dem von Fischer und Schrader verwendeten Lignin 80% Reinlignin an[3]), so würden

0,28 g Lignin (im Sägemehl) 50 ccm Sauerstoff aufgenommen haben,
0,80 g Lignin (im verwendeten Lignin) 82 ccm Sauerstoff.

Daraus läßt sich berechnen, daß bei Zugrundelegung der Sauerstoffaufnahme der 0,28 g Lignin des Holzes, die 0,80 g Lignin (statt 82 ccm) 143 ccm Sauerstoff aufnehmen sollten, oder die 0,28 g Lignin des Sägemehls, entsprechend der Sauerstoffaufnahme des verwendeten Lignins, (statt 50 ccm) nur 28,7 ccm Sauerstoff aufnehmen sollten. Es würde sich also ergeben, daß die gleiche Menge Lignin im Sägemehl in der gleichen Zeit um 74% mehr Sauerstoff aufgenommen hat, als das verwendete, aus Holz hergestellte Lignin.

Bei dieser Berechnung ist aber nur die Aufnahme von Sauerstoff durch das Lignin des Holzes berücksichtigt. Nach den Versuchsergebnissen von Fischer und Schrader nimmt aber auch die Cellulose für je 1 g (in der Versuchszeit) 28 ccm Sauerstoff auf. Nimmt man etwa

[1]) Schrader, Brennstoffchemie 3, 167 (1922); vgl. auch F. Fischer u. H. Tropsch, Ber. 56, 2421 (1923).

[2]) Vgl. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 6, S. 439.

[3]) Vgl. Schrader, a. a. O.

50% Cellulose im Holz an, so würden (angenommen die gleiche Sauerstoffabsorption der Cellulose im Holz wie in der reinen Cellulose)[1]) 0,5 g Cellulose 14 ccm Sauerstoff aufnehmen. Es würden dann für 0,28 g Lignin (im Holz) noch 36 ccm Sauerstoff verbleiben. Die Umrechnung auf 0,80 g Lignin würde dann noch immer 103 ccm Sauerstoff, also 21 ccm mehr ergeben, als der ermittelten Sauerstoffaufnahme des Lignins entsprechen würde. Die 0,28 g Lignin im Sägemehl sollten dann (entsprechend der Sauerstoffaufnahme des Lignins) statt 36 ccm nur 28,7 ccm Sauerstoff aufnehmen, es würde also noch immer für das Lignin im Holz sich eine um 25% höhere Sauerstoffaufnahme ergeben.

Nicht berücksichtigt ist bei diesen Berechnungen, abgesehen von dem wechselnden Wasser- und Ligningehalt des Holzes, die Gegenwart der sonstigen Bestandteile (Harze, Hemicellulose usw.) des Holzes und deren etwaige Sauerstoffaufnahme.[2]) Sind daher die angestellten Berechnungen auch mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, so läßt sich doch aus den von Fischer und Schrader ermittelten relativen Mengen des aufgenommenen Sauerstoffs ihre oben erwähnte Folgerung über die Ursache der vermeintlichen Minderaufnahme von Sauerstoff durch das Lignin im Holz (Sägemehl) keinesfalls ziehen. Die vorstehenden Berechnungen der Versuchsergebnisse von Fischer und Schrader würden (mit den oben erwähnten Vorbehalten) zumindest die Möglichkeit offen lassen, daß die gleiche Menge des Lignins im Holz, trotz seiner physikalischen oder chemischen Verbindung mit der Cellulose, in der gleichen Zeit eine größere Sauerstoffaufnahme zeigte, als das cellulosefreie Lignin.

Wäre diese Folgerung zutreffend, wonach das Lignin im Holz mit größerer Geschwindigkeit Sauerstoff aufnimmt als das aus dem Holz isolierte Lignin, dann könnte diese Erscheinung entweder dadurch verursacht werden, daß bei der

---

[1]) Es wäre natürlich auch möglich, daß die Sauerstoffaufnahme der Cellulose im Holz eine andere ist.

[2]) Daß bei der Autoxydation des Lignins nach Fischer und Schrader die Menge der aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern ausgefällten Substanzen größer als beim Sägemehl war, könnte zum Teil damit zusammenhängen, daß das zu den Versuchen verwendete Lignin-Goldschmidt alkalilösliche Substanzen bereits enthalten hat (vgl. später). Bezieht man die alkalilösliche, beim Ansäuern ausgefällte Substanz auf gleiche Menge Lignin, so wird der Unterschied zahlenmäßig wieder wesentlich kleiner.

Darstellung des Lignins (aus dem Holz) eine Veränderung desselben in der Richtung erfolgt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des hergestellten Lignins mit Sauerstoff geringer ist als beim ursprünglichen Lignin im Holz, oder daß im Holz (außer Lignin und Cellulose) enthaltene Stoffe die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Sauerstoffaufnahme durch das Lignin erhöhen könnten. Solche katalytisch wirkende Stoffe, die sich im Holz, nicht aber in dem daraus hergestellten Lignin vorfinden, könnten organischer oder anorganischer Natur sein[1]), im letzteren Falle in den mineralischen Bestandteilen des Holzes enthalten sein.

Unter den Aschenbestandteilen des Holzes, die a priori die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Autoxydation beeinflussen könnten, käme insbesondere das Mangan in Frage, dessen reaktionsbeschleunigende Wirkung bei Autoxydationsvorgängen ja bekannt ist. Ebenso ist die Gegenwart von Manganverbindungen in der Holzasche, bzw. im Holz, eine längst bekannte Tatsache.[2]) Der Mangangehalt des Holzes ist je nach der Baumart ein sehr verschiedener.[3]) Besonders manganreich ist das Fichtenholz. Nach einer älteren Angabe von Schroeder waren in einem Falle 22,47% der Reinasche als Mn_3O_4 vorhanden, im Stammholz von Abies pectinata fand er sogar bis über 40% der Reinasche an Mn_3O_4.

Vor etwa 4 Jahren, bald nach dem Erscheinen der Abhandlungen von Fischer und Schrader, haben wir, ausgehend von den vorstehenden Überlegungen, einige orientierende Versuche in der Richtung durchgeführt, ob und in welchem Maße die Gegenwart von Mangan die Autoxydation des Lignins beeinflussen könnte. Diese Versuche mußten damals aus äußeren Gründen abgebrochen werden, so daß die aufgeworfene Frage keine abschließende Beantwortung erfahren konnte. Da aber der mit der Entstehung der Kohlen zusammenhängende Fragen-

[1]) Es könnten vielleicht, selbst wenn man von der Mitwirkung eines fermentartigen Stoffes absehen wollte, auch metallorganische Verbindungen dabei in Frage kommen. Nach Guérin, Compt. rend. 124, 1032, 1355, soll das Holz der Bäume manganhaltige Nucleine enthalten.

[2]) Die aus Holzasche hergestellte calcinierte Rohpottasche zeigt häufig braune und grüne Flecken, welch letztere auf die Gegenwart von Mangan zurückzuführen sind.

[3]) Vgl. Czapek, Biochemie der Pflanzen, Bd. 2, S. 410 (1920).

komplex bis in die jüngste Zeit Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen war, sehen wir uns veranlaßt, die Ergebnisse unserer Versuche im Anschluß an die vorstehenden Betrachtungen als vorläufige Mitteilung zu veröffentlichen.

Um einen Vergleich mit den Versuchsergebnissen von Fischer und Schrader durchführen zu können, wollten wir womöglich das von diesen benutzte Lignin der Firma Theodor Goldschmidt A.-G. in Essen hierfür verwenden und die Firma stellte uns auch auf unser Ansuchen eine Probe dieses Produktes zur Verfügung.

Schon dem äußeren Aussehen nach erwies sich dieses Lignin als nicht einheitlich und anscheinend durch unverändertes Holz sowie körnige, sandige Teile verunreinigt. Das Produkt zeigte einen harzartigen, modrigen Geruch, bestand aus kleineren und größeren Spänen von hauptsächlich dunkelbrauner, zum Teil hellbrauner Färbung. Die Bestimmung der Asche ergab stark schwankende Werte. In einer Durchschnittsprobe wurden 11,7% Asche gefunden. Die durch Erhitzen im Kohlensäurestrom ermittelte Feuchtigkeit ergab bei zwei Bestimmungen 47,5% und 45%, wobei aber in den Chlorcalciumröhren freie Salzsäure nachweisbar war. In dem Lignin war daher noch von der Herstellung freie Salzsäure enthalten. Wurde das Produkt mit Kalilauge erwärmt, so färbte sich diese gelbbraun und aus der filtrierten Lösung konnte mit Salzsäure eine braun gefärbte Fällung (Huminsäuren?) erhalten werden. Es lag also ein stark verunreinigtes Produkt vor, das neben großer Mengen Feuchtigkeit, freie Salzsäure, alkalilösliche Substanz und besonders viel Aschenbestandteile enthielt.

Fischer und Schrader haben über den Reinheitsgrad des Lignins der Goldschmidt-A.-G. Essen verschiedene Angaben gemacht: So wird angegeben[1]), daß der braune Stoff aus kleinen Spänen bestand, 0,52% Wasser und 6,42% Asche enthält. An anderer Stelle[2]) wird bemerkt, daß das Produkt 12,6% Wasser und 3,3% Asche, und ein später erhaltenes Lignin noch viel mehr Mineralbestandteile, hauptsächlich Sand enthielt, der wohl bei der Herstellung oder Lagerung dazu gekommen war. Auch wird dort angegeben, daß im Rohlignin noch reichliche Mengen Salzsäure vorhanden waren.[3])

Vor einiger Zeit wurden auch von K. Kürscher[4]) nähere Angaben

---

[1]) Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bd. 5, S. 340 (1922).

[2]) Ebenda Bd. 5, S. 222 ff.

[3]) Vgl. auch F. Fischer u. H. Tropsch, a. a. O. S. 2425. Dort ist der Wassergehalt des Lignins der Firma Goldschmidt-A.-G. zu 8,2%, der Aschengehalt zu 4,8% angegeben.

[4]) K. Kürschner, Kritische Bemerkungen zur Ligninfrage, Chem.-Ztg. 48, 461 (1924).

über die Zusammensetzung des Lignins der Goldschmidt-A.-G. Essen gemacht. In einer getrockneten Probe wurden 17,73% Asche, 0,91% freie Salzsäure und rund 13% an mit n/1-Natronlauge extrahierbaren „Huminsäuren" gefunden. Die Asche bestand hauptsächlich aus Kieselsäure und Eisenoxyd.

Da wir den Einfluß des Mangans auf die Autoxydation untersuchen wollten, war es notwendig, das sehr aschenreiche Produkt der Goldschmidt-A.-G. auf Mangan zu prüfen. Die Prüfung ergab die Gegenwart merklicher Mengen Mangan und bei zwei (colorimetrisch durchgeführten) quantitativen Bestimmungen konnten in dem ursprünglichen Lignin 0,005% bzw. 0,006% Mangan ermittelt werden. Da das Produkt (berechnet aus dem Aschen- und Feuchtigkeitsgehalt und von unveränderten Holzteilen und sonstigen Verunreinigungen abgesehen) nur etwa 42% Reinlignin enthält, so würde, auf dieses bezogen, der Mangangehalt im Mittel 0,013% betragen.

Wir haben davon abgesehen, das stark verunreinigte Produkt nach einer eventuellen Reinigung für unsere Versuche zu verwenden. Ob das von Fischer und Schrader für die Autoxydationsversuche verwendete Lignin auch manganhaltig war, läßt sich aus dem Vergleich der sonstigen Zusammensetzung nicht schließen.

Wir stellten uns das Lignin selbst aus von der Rinde befreitem Kiefernholz (Sägemehl) her. Das Sägemehl hatte einen Feuchtigkeitsgehalt von 9,3%, einen Aschengehalt von 0,7%. Die Bestimmung des Mangans ergab 0,0157%, bezogen auf ursprüngliches Holz, und 2,25%, bezogen auf Asche.

Bei der Herstellung des Lignins nach dem Verfahren von Willstätter und Zechmeister hielten wir uns mit gewissen Abänderungen an eine von Fischer und Schrader[1]) gelegentlich angegebene Arbeitsweise.

200 g Sägemehl wurden mit etwa 1 Liter Benzol im Autoklaven bei etwa 120° 3 Stunden lang erhitzt. Die Benzollösung ergab beim Abdampfen (bei etwa 80° auf dem Lichtbade) 6,22 g Rückstand, entsprechend 3,1% Harze und Öle.[2]) Das so vorgereinigte Sägemehl wurde durch Liegenlassen an der Luft vom anhaftenden Benzol befreit und nun in 3 Liter Salzsäure (D. 1,22) eingetragen, wobei die Masse eine

[1]) Vgl. Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bd. 5, S. 107 (1924).

[2]) Fischer und Schrader geben hierfür 2,86% an.

dunkelgrüne Färbung annahm. Der Kolben mit der Salzsäure war zunächst in Eiswasser eingesetzt und erst allmählich wurde die Temperatur ansteigen gelassen. Bei wiederholtem Umschütteln betrug die Einwirkungsdauer etwa eine halbe Stunde. Hierauf wurde über eine dicke Schicht von Porzellanperlen abgesaugt, die mit Salzsäure nachgewaschene Masse in einem hohen Glaszylinder mit Wasser verdünnt und nochmals abgenutscht. Die Masse wurde dann wiederholt mit Wasser aufgeschlämmt, wieder filtriert, hierauf mit Wasser ausgekocht, neuerlich filtriert und gewaschen, bis die Waschflüssigkeit gegen Lackmuspapier neutral war und mit Silbernitrat keine Reaktion gab. Das durch das Kochen mit Wasser anscheinend hellerfarbig gewordene Produkt wurde nach dem Abnutschen an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Ausbeute betrug 55 g, das sind 27,5% lufttrockenes Lignin, bezogen auf lufttrockenes Sägemehl.[1])

Das so hergestellte Lignin stellte ein feinschuppiges Produkt von hell-rötlichbrauner (fleischfarben-ähnlicher) Färbung vor, das die Struktur des Holzes nicht mehr erkennen läßt. Der Feuchtigkeitsgehalt dieses Lignins (durch Erhitzen im Kohlensäurestrom bei 105° ermittelt) ergab sich zu 7,7%, der Aschengehalt zu 0,49%.[2]) Die Prüfung auf Mangan im Lignin ergab ein negatives Resultat.[3]) Auch unter etwas abgeänderten Bedingungen wurde die Darstellung des Lignins durchgeführt und dabei im wesentlichen Produkte vom gleichen Reinheitsgrad erhalten. Mit dem von uns hergestellten Lignin haben wir einige Autoxydationsversuche unter verschiedenen Umständen durchgeführt.

Zunächst wurde Lignin mit einem Aschengehalt von 0,89% (gerechnet auf wasserfreies Lignin), das sich als manganfrei erwies, mit Natronlauge, entsprechend den von Fischer und Schrader angegebenen Mengen und Konzentrationsverhält-

[1]) Bezogen auf wasser- und aschenfreies, sowie von Harzen und Ölen befreites Sägemehl würde sich die Ausbeute an lufttrockenem Lignin zu 31,6%, an aschen- und wasserfreiem Lignin zu 29% ergeben. (Fischer und Schrader geben die Ausbeute an lufttrockenem Lignin, bezogen auf wasser- und ölfreies Sägemehl mit 28,4% an.)

[2]) Das von Fischer und Schrader hergestellte Lignin hatte einen Aschengehalt von 2,58%. Ein von Kürschner [Chem.-Ztg. 48, 461 (1924); vgl. auch Brennstoffchemie 6, 117ff. (1925)] nach einer besonderen Arbeitsweise hergestelltes Lignin stellt ein lichtgelbes Pulver von der Farbe des entharzten Fichtenholzmehles, aber mit rötlichem Stich vor und enthielt 0,36% bzw. 0,30% Asche.

[3]) Dagegen waren Spuren von Eisen nachweisbar.

nissen, mit und ohne Zusatz von Manganochloridlösung, unter möglichst gleichen Bedingungen auf Uhrgläsern im Exsiccator in einer Sauerstoffatmosphäre stehen gelassen. Die Versuchsdauer war 4 Wochen = 672 Stunden; der Manganzusatz betrug 0,0006 g Mn auf 3 g Substanz.[1])

Nach der angegebenen Zeit wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser aufgenommen, abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, im Kohlensäurestrom bei 105° getrocknet und gewogen. Aus dem alkalischen Filtrat wurden durch Zusatz von verdünnter Salzsäure und Erhitzen auf dem Wasserbade die Huminsäuren abgeschieden, durch ein gewogenes Soxhletröhrchen über Asbest abgesaugt, im Kohlensäurestrom bei 105° getrocknet und gewogen. Bei der Autoxydation des Lignins ohne Manganzusatz ergab sich die Menge der Huminsäuren zu 17,8%, bei der Autoxydation mit Manganzusatz zu 22,9% (bezogen auf wasserfreies Lignin). Die alkaliunlöslichen Rückstände betrugen (abzüglich der ermittelten Asche von 4,37% bzw. 5,95% und bezogen auf wasserfreies Lignin) 70,6% (ohne Manganzusatz) und 63,2% (mit Manganzusatz).

Sind auch die beiden Versuche unter möglichst gleichen Verhältnissen durchgeführt, so gestatten die bei der gewählten Versuchsanordnung erhaltenen Zahlen keinen sicheren Schluß, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei Gegenwart von Mangan, entsprechend der erhöhten Menge der gebildeten Huminsäuren[2]), eine Erhöhung erfahren hat. Bei der Einwirkung des gasförmigen Sauerstoffs auf die in Ruhe befindliche Suspension des Lignins in Natronlauge können schon geringe Unterschiede in der Oberflächenschicht den Verlauf der Oxydation merklich

[1]) Die Manganmenge entspricht ungefähr der des ursprünglichen Holzes, bezogen auf den Ligningehalt, also bei der Annahme, daß das aus dem ursprünglichen Holz bei der natürlichen Zersetzung der Cellulose zurückbleibende Lignin den ursprünglichen Mangangehalt des Holzes noch enthalten würde.

[2]) In den bei den vorstehenden Versuchen erhaltenen Huminsäuren wurde die Menge der in hochgrädigem Alkohol löslichen Anteile ermittelt. Bei zweimaligem Auszug mit Alkohol ergab sich, daß die gelbbraune alkoholische Lösung 11,8% (von den trockenen Huminsäuren) enthielt. Die aus dem ursprünglichen Lignin bei der gleichen Behandlung erhaltene schwach goldgelb gefärbte Lösung ergab beim Abdampfen 5,8% Rückstand (in Alkohol Lösliches). Das ursprüngliche Lignin enthielt auch eine geringe Menge gelblich gefärbte alkalilösliche Substanz, die für die obige vergleichsweise Ermittlung der gebildeten Huminsäuren ohne Bedeutung ist. — Der alkohollösliche Anteil im Lignin würde dafür sprechen, daß dieses nicht als einheitliche Substanz anzusehen ist. Vgl. auch W. Grosskopf, Brennstoffchemie 7, 293 (1926).

beeinflussen, so daß die beobachteten Unterschiede höchstens qualitativ einen Hinweis auf die Beschleunigung der Autoxydation bei Gegenwart von Mangan ergeben.

Während bei den vorstehenden Versuchen der Unterschied in der Oxydationsgeschwindigkeit aus den verschiedenen Mengen der gebildeten Huminsäuren gefolgert worden ist, wurde nunmehr in Anlehnung an die Versuche von Fischer und Schrader die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs unmittelbar ermittelt.

5 g Lignin (mit 7,7% Feuchtigkeit und 0,5% Asche, entsprechend 4,6 g Reinlignin) wurden mit 23 ccm 5 n-Natronlauge in ein geeignetes Absorptionsgefäß gebracht, das mit einer Gasbürette, in der sich Sauerstoff befand, verbunden werden konnte. Das Meßrohr war mit einem Reduktionsrohr in Verbindung, um unmittelbar das auf 0° und 760 mm reduzierte Gasvolumen ablesen zu können. Nach je 24 Stunden wurde das Absorptionsgefäß kräftig geschüttelt und abgelesen. Nach Bedarf wurde frischer Sauerstoff in das Meßrohr gebracht. Der durch 17 Tage fortgesetzte Versuch ergab, daß die Sauerstoffaufnahme dabei unregelmäßig erfolgte. Anscheinend war die Sauerstoffabsorption von der Art des Schüttelns und von der nach dem Schütteln eingetretenen Art der Verteilung des Lignins in der Lauge abhängig. Die Menge der gebildeten Huminsäuren wurde zu 12% ermittelt.

Nun wurde die Versuchsanordnung in der Weise abgeändert, daß die Absorptionsgefäße mittels einer durch einen Heißluftmotor betriebenen Schüttelvorrichtung möglichst gleichmäßig während des ganzen Versuches geschüttelt wurden. Zwei Gasbüretten mit zwei Absorptionsgefäßen wurden an ein Reduktionsrohr angeschlossen, und so gleichzeitig ein Versuch mit und ohne Manganzusatz durchgeführt. Um die Oxydationsgeschwindigkeit herabzusetzen und den eventuellen Einfluß des Mangans deutlicher wahrzunehmen, wurde eine nur 2 n-Natronlauge verwendet. Auf je 2 g Lignin (entsprechend 1,84 g Reinlignin) wurden 25 ccm dieser Natronlauge verwendet; in einem Falle wurden 0,0008 g Mangan (als $MnCl_2$) zugefügt.

In der folgenden Tabelle sind die von je 2 g Lignin in den angegebenen Versuchszeiten aufgenommenen Sauerstoffmengen (reduziert auf 0° und 760 mm), und zwar I bei Abwesenheit von Mangan und II bei Gegenwart von Mangan angegeben:

Reaktionszeit	ccm Sauerstoff	
	I	II
Nach 11 Stunden	9,8	11,2
„ weiteren 13 Stunden	4,4	5,0
„ „ 10 „	4,8	4,8
„ „ 14 „	4,3	4,2
„ „ 10 „	3,0	3,0
„ „ 14 „	3,4	3,2
„ „ 10[1]) „	2,8	3,0
Nach weiteren 24 Stunden	4,8	4,4
„ „ 24 „	4,6	4,3
„ „ 24 „	4,4	4,5
„ „ 24 „	4,4	4,3
„ „ 24 „	4,2	4,3
„ „ 24 „	4,0	4,0
„ „ 24 „	3,8	3,6

In den ersten 24 Stunden war die Sauerstoffaufnahme in II deutlich größer als in I; der Unterschied betrug bei 14,2 ccm (bei I) 2,0 ccm, das sind etwa 14%. Nach dieser Zeit waren wesentliche Unterschiede zwischen I und II nicht zu beobachten, die Sauerstoffaufnahme war fast die gleiche. Die Differenzen betrugen meist $\pm 0{,}2$ ccm. Bemerkenswert ist der starke Abfall der Absorptionsgeschwindigkeit bei I und II schon nach den ersten 11 Stunden, während die weitere Abnahme verhältnismäßig langsam erfolgte.

Es wäre naheliegend, die anfänglich bei Gegenwart von Mangan beobachtete Mehraufnahme von Sauerstoff auf die Autoxydation des Mangans selbst im alkalischen Medium zurückzuführen. Aber beim Übergang des gesamten zweiwertigen Mangans in vierwertiges würden (bei 0,0008 g Mn) bloß 0,16 ccm Sauerstoff aufgenommen werden, gegenüber einer beobachteten Mehraufnahme von 2 ccm.

Eine weitere Versuchsreihe wurde mit der gleichen Versuchsanordnung durchgeführt. In drei in genau gleicher Weise

[1]) Da während der folgenden 24 Stunden das Absorptionsgefäß II infolge eines Sprunges im Glaskörper undicht wurde, mußte der Versuch unterbrochen und der Inhalt von II in ein anderes Gefäß überleert werden. Das zum Überspülen verwendete Wasser wurde in gleicher Menge auch bei I zugesetzt und die Versuche (nach mehrtägiger Unterbrechung) fortgesetzt.

während des Versuches geschüttelten Absorptionsgefäßen wurden wieder je 2 g Lignin (mit 1,84 g Reinlignin) versetzt:

bei 1 mit 25 ccm 2 n-NaOH
bei 2 „ 25 ccm „ und 0,0008 g Mangan (als $MnCl_2$)
bei 3 „ 25 ccm „ „ 0,008 g Mangan.

Die Versuchsergebnisse (aufgenommene ccm Sauerstoff, reduziert auf 0° und 760 mm) sind nachstehend angegeben:

Reaktionszeit	ccm Sauerstoff		
	Versuch 1	2	3
Nach 8 Stunden	8	12,6	10,0
„ weiteren 16 Stunden .	5,3	6,6	6,5
„ „ 24 „ .	10,0	9,7	10,2
„ „ 24 „ .	8,0	8,2	7,8
„ „ 24 „ .	7,4	7,0	7,5

Beim Vergleich von Versuch 1 und 2 sieht man wieder, daß in den ersten 8 Stunden und in den folgenden 16 Stunden die Sauerstoffaufnahme bei Gegenwart von Mangan größer war. Der Unterschied war hier noch deutlicher als bei der vorhergehenden Versuchsreihe, er betrug in den ersten 24 Stunden bei 13,3 ccm (ohne Mangan) 5,9 ccm Sauerstoff, das sind etwa 44%. Die Erhöhung des Mangans auf das 10fache (bei 3) führte (gegenüber 2) zu keiner Erhöhung, sondern sogar zu einer Verringerung der Sauerstoffaufnahme in den ersten 8 Stunden.

Aus der letzten Versuchsreihe würde sich also wieder ergeben, daß die Gegenwart von Mangan anscheinend eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt, die aber nur verhältnismäßig kurze Zeit anhält. Nimmt man an, daß das Mn^{II} durch Autoxydation allmählich in Mn^{IV} übergeht und dieses im alkalischen Medium keine Reduktion zu Mn^{II} mehr erfährt, so wäre eine rein katalytische Wirkung des Mangans auszuschließen. Dagegen wäre vielleicht eine Induktionswirkung insofern denkbar, als während der Autoxydation des Mangans die Ligninoxydation eine Beschleunigung erfährt, und zwar so lange, bis das gesamte zweiwertige Mangan in vierwertiges umgewandelt ist. Ist diese Autoxydation des Mn z. B. in

24 Stunden beendigt[1]), so würde danach die infolge der Induktion eingetretene Erhöhung der Oxydationsgeschwindigkeit des Lignius aufhören.

Nimmt man an (vgl. J. Meyer u. R. Nerlich, a. a. O.), daß bei der Autoxydation des Mn^{II} zunächst an das $Mn(OH)_2$-Molekül sich ein Molekül O_2 unter Bildung eines Moloxyds $H_2MnO_2(O_2)$ anlagert, das nun sein superoxydartig gebundenes Sauerstoffatom leicht und rasch an einen anderen oxydablen Stoff abgibt, so dient, wenn die alkalische Flüssigkeit nur $Mn(OH)_2$ enthält, ein Molekül $Mn(OH)_2$ dem Moloxyd als Acceptor, so daß schließlich nur Mangandioxydhydrat übrig bleibt, nach dem Schema:

$$Mn(OH)_2 \xrightarrow{O_2} H_2MnO_2(O_2) \xrightarrow{Mn(OH)_2} H_2MnO_3$$

Bei gleichzeitiger Gegenwart von Lignin könnte nun auch dieses als Acceptor dienen und das superoxydartig gebundene Sauerstoffatom des Moloxyds aufnehmen, wobei schließlich auch das Mangan als Mangandioxydhydrat zurückbleibt. Diese bei den wenigen Versuchen nur mit allem Vorbehalt angeführte mögliche Deutung der reaktionsbeschleunigenden Wirkung des Mangans müßte noch durch weitere Untersuchungen gestützt werden.[2])

[1]) Nach J. Meyer, Z. f. anorg. Chem. 81, 401 (1913), erfolgt die Autoxydation des zweiwertigen Mangans verhältnismäßig langsam und erfordert unter fleißigem Schütteln im alkalischen Medium, bei Anwendung von Luft und etwa 0,13 g Mn 3—4 Tage. Die Absorption des Sauerstoffs erfolgt mit abnehmender Geschwindigkeit. Vgl. auch J. Meyer u. R. Nerlich, Z. f. anorg. Chem. 116, 117 (1921).

[2]) Obwohl der eine Versuch keinen sicheren Schluß gestattet, könnte vielleicht diese Auffassung über die Art der Wirkung des Mn erklärlich machen, weshalb bei der 10 fachen Menge Mn die Oxydationsbeschleunigung geringer war. Es wäre auch nicht ausgeschlossen, daß die Autoxydation ausschließlich in der Lösung verläuft, was voraussetzen würde, daß sowohl das $Mn(OH)_2$ als auch das Lignin in der alkalischen Flüssigkeit eine geringe Löslichkeit besitzen. In ähnlicher Weise kann auch beim Weldonprozeß der Oxydationsvorgang als in der alkalischen, $Ca(OH)_2$ und $CaCl_2$ enthaltenden Lösung des $Mn(OH)_2$ verlaufender Vorgang angesehen werden. Vgl. darüber auch H. Ditz in Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chemie, Bd. 3, S. 388 (1915). — Es wäre auch von Interesse, zu untersuchen, ob und welchen Einfluß die Gegenwart von zweiwertigem Eisen auf den Verlauf der Autoxydation des Lignins ausübt, auch bei gleichzeitiger Gegenwart von Mangan. — Da nach Schrader bei der Autoxydation des Lignins auch Oxalsäure entsteht und es denkar wäre, daß durch Bildung von dreiwertigem Mn in Form des Alkalimanganioxalats und bei wiederholter Reduktion desselben durch das Lignin und Reoxydation durch den Sauerstoff eine katalytische Wirkung des Mangans eintreten könnte, haben wir auch in dieser Richtung einige Versuche durchgeführt. Diese unter verschiedenen Bedingungen vergleichsweise durchgeführten Versuche ließen aber einen Einfluß der Oxalsäure auf die Wirkung des Mangans nicht erkennen.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse der von Franz Fischer und Hans Schrader durchgeführten Autoxydationsversuche mit Lignin im Vergleich zu Holz (Sägemehl), wobei beim Holz eine weit geringere Sauerstoffaufnahme bzw. Huminsäurebildung festgestellt werden konnte, wurde von Schrader in der Weise erklärt, daß beim Holz anscheinend die Cellulose, sei es in chemischer Bindung, sei es mechanisch, als Schutzdecke für das Lignin gewirkt und so die Aufnahme von Sauerstoff und die Huminsäurebildung verzögert hat. Dieser Schluß hatte sich aus dem unmittelbaren Vergleich der sich auf je 1 g Lignin bzw. Sägemehl beziehenden Zahlen ergeben. Bezieht man aber die aufgenommenen Sauerstoffmengen auf die gleiche Menge Lignin, so würde sich an Hand der Untersuchungsergebnisse von Fischer und Schrader rechnungsmäßig ergeben, daß die gleiche Menge Lignin im ursprünglichen Holz in der gleichen Zeit anscheinend größere Mengen Sauerstoff aufgenommen hatte als das aus dem Holz (nach dem Verfahren von Willstätter) hergestellte Lignin.

Die Diskussion dieser Folgerung führte u. a. auch zu der Fragestellung, ob nicht möglicherweise im Holz außer Lignin und Cellulose vorhandene Stoffe die unter den herrschenden Reaktionsbedingungen (beim Naturvorgang) an sich vielleicht geringe Reaktionsgeschwindigkeit bei der Autoxydation des Lignins erhöhen könnten. Anknüpfend daran werden die Ergebnisse einiger Versuche über die Beeinflussung der Oxydationsgeschwindigkeit des Lignins durch die Gegenwart von Mangan (das im Holz, nicht aber in dem daraus nach Willstätter hergestellten „reinen“ Lignin enthalten ist) mitgeteilt. Soweit diese Versuche einen vorläufigen Schluß zulassen, konnte unter den gewählten Bedingungen, im stark alkalischen Medium, eine katalytische Beeinflussung der Autoxydation des Lignins durch das Mangan nicht festgestellt werden. Dagegen ergaben sich Anhaltspunkte dafür, daß während der Autoxydation des Mangans möglicherweise durch eine induzierte Reaktion die Autoxydation des Lignins in der Weise beeinflußt werden könnte, daß bis zum Ablauf der Autoxydation des Mangans die Oxydationsgeschwindigkeit des Lignins eine Erhöhung erfährt.

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen

Über Cyclohexylhydrazin

Von

M. Busch und **Karl Linsenmeier**

(Eingegangen am 29. Dezember 1926)

Das Cyclohexylhydrazin ist bereits von Kishner und Bjelow[1]) durch Reduktion von Cyclohexylidenhydrazonhydrat, $C_6H_{10}:N.NH_2(H_2O)$, mit Natrium in Alkohol erhalten worden und zwar mit einer Ausbeute von etwa 15%. Wir sind nun auf direktem Wege, d. h. aus Hydrazin und Cyclohexylbromid, zum hydrierten Phenylhydrazin gelangt; dabei läßt sich allerdings nicht vermeiden, daß ein erheblicher Teil des Halogenids durch Abspaltung von Bromwasserstoff in Cyclohexen übergeht und damit der gewünschten Reaktion entzogen wird, so daß auch bei unserem Verfahren die Ausbeute an Hexylhydrazin zu wünschen übrig läßt, immerhin konnten wir bis zu 25% kommen.

Die bisher vorliegenden Angaben über das Cyclohexylhydrazin und seine Derivate sind spärlich und bedürfen zum Teil der Richtigstellung. Die freie Base krystallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln mit Krystallwasser; sie ist ziemlich flüchtiger Natur und fällt an der Luft durch Oxydation bald der Zersetzung anheim, dagegen sind die meist gut krystallisierenden, in Wasser leicht löslichen Salze, sonderlich das Chlorid und das Sulfat, gut haltbar. Wie zu erwarten, sind die basischen Eigenschaften stark ausgeprägt, auch Kohlensäure wird gebunden. Fehlingsche Lösung erfährt bereits bei gewöhnlicher Temperatur Reduktion. Während unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid die Monoacetylverbindung ent-

[1]) Chem. Zentralbl. 1911, II, 362.

steht, nimmt das Hydrazin beim Behandeln mit Benzoylchlorid zwei Benzoylreste auf.

Harkins und Lochte[1]) wollen bei der Kondensation des Cyclohexylhydrazinhydrochlorids mit Benzaldehyd ein anormales Hydrazon aus 2 Mol. Hydrazin und 3 Mol. Aldehyd gefunden haben; es ist ihnen aber entgangen, daß ihr Präparat chlorhaltig ist. In Wirklichkeit bilden sich nämlich hier aus den Salzen des Hydrazins mit Aldehyden die Salze des entsprechenden Hydrazons; die von Harkins und Lochte beschriebene Verbindung hat die Zusammensetzung $C_6H_{11}.NH.N:CH.C_6H_5(HCl)$. Die basischen Hydrazone sind als solche recht unbeständig und zwar haben wir hier ein typisches Beispiel für die unter Peroxydbildung erfolgende Autoxydation.[2]) In geeigneten (indifferenten) Lösungsmitteln geht die Bildung der schön krystallisierenden Peroxyde

$$\begin{array}{l} C_6H_{11}.NH.N\text{—}CH.R \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad O\text{—}O \end{array}$$

— sonderlich beim Einleiten von Sauerstoff — so schnell vor sich, daß die Reaktion zu einem hübschen Vorlesungsversuch dienen kann. In Alkohol wie an der Luft führt die Oxydation zu einer tiefer greifenden Veränderung der Hydrazonmolekel, wie die sich bald bemerkbar machende Abspaltung von Aldehyd anzeigt.

Die Cyclohexylhydrazone aus Nitroaldehyden, deren Basizität erheblich herabgesetzt, sind der Autoxydation weit weniger zugänglich und deshalb beständiger Natur.

Mit Kaliumcyanat liefert Cyclohexylhydrazinchlorid das Cyclohexylhydrazin-dicarbonamid,

$$\begin{array}{l} C_6H_{11}.\underset{\cdot}{N}.NH.CONH_2 \\ \qquad\quad CONH_2 \end{array},$$

das in siedendem Wasser hydrolytische Spaltung unter Verlust einer Carbamidgruppe erleidet und in 1-Cyclohexyl-semicarbazid, $C_6H_{11}.NH.NH.CONH_2$, übergeht. Mit Phenylcyanat dagegen resultiert, dem aliphatischen Charakter des Cyclohexylhydrazins

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 450 (Chem. Zentralbl. **1924**, I^b, 2116).
[2]) Vgl. Busch u. Dietz, Ber. **47**, 3277 (1914).

entsprechend, normalerweise[1]) das 2-Cyclohexyl-4-phenylsemicarbazid,

$$\begin{array}{l} C_6H_{11} . N . NH_2 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad CO . NH . C_6H_5 \end{array} .$$

In analoger Weise führt Phenylsenföl zum 2-Cyclohexyl-4-phenylthiosemicarbazid, das von Kishner und Bjelow (a. a. O.) irrtümlich als die 1,4-Verbindung angesprochen worden ist.

Das Cyclohexylhydrazin ist zur Zeit das wohl am leichtesten zugängliche, primäre Hydrazin aliphatischen Charakters.

Herr Dr. Wilh. Stengel hat bei der Untersuchung wertvolle Hilfe geleistet, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Beschreibung der Versuche

Cyclohexylhydrazin,

$C_6H_{11} . NH . NH_2$

Erhitzt man Bromcyclohexan mit der zweifach molekularen Menge Hydrazinhydrat in konzentrierter alkoholischer Lösung zum Sieden, so bemerkt man nach einiger Zeit die Abscheidung eines schwer löslichen farblosen Öles, das sich als bromwasserstoffsaures Hydrazin erwies; der Prozeß war nach 13—14 Stdn. beendet. Schneller — in 5 Stunden — und mit besserer Ausbeute gelangt man zum Ziel, wenn die Komponenten mit der zur Lösung gerade erforderlichen Menge Alkohol (20 g Bromcyclohexan, 11 g Hydrazinhydrat, 40 ccm abs. Alkohol) im Einschlußrohr auf 140° erhitzt werden. Der aus zwei Schichten bestehende Rohrinhalt wird im Scheidetrichter getrennt; die untere erstarrt direkt oder nach Anreiben zu einer aus glänzenden Nadeln bestehenden Krystallmasse von bromwasserstoffsaurem Hydrazin, die obere alkoholische Schicht scheidet nach dem Animpfen noch etwas Bromid ab, das nach Möglichkeit zu entfernen ist. Die nach Cyclohexen riechende, alkoholische Lösung wird nun mit überschüssiger Salzsäure (zweckmäßig alkoholische) bis fast zur Trockne verdampft und der Rückstand mit warmem absoluten Alkohol ausgezogen, wobei noch etwas Hydrazinsalz zurückbleibt. Der bis zur beginnenden Krystalli-

---

[1]) Vgl. Busch, Ber. 42, 4596 (1909).

sation eingeengte Auszug erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei von Cyclohexylhydrazinchlorid, das bei 105—106° schmilzt und zur Gewinnung der Base wie für alle weiteren Versuche als hinlänglich rein sich erwies. Behufs vollkommener Reinigung kann man es nochmals in absolutem Alkohol, besser in Chloroform, in dem Hydrazinhydrochlorid so gut wie unlöslich, aufnehmen und durch Äther zur Abscheidung bringen. Aus der Chloroformlösung scheidet sich (vor dem Zusatz von Äther) nach kurzem Stehen zuweilen eine geringe Menge eines Salzes in Nadeln ab, das über 240° schmilzt und einer in Wasser schwer löslichen Base angehört; leider reichte die erhaltene Menge bisher zur Untersuchung nicht aus. — Wie eingangs bemerkt, bilden sich bei der Reaktion erhebliche Mengen von Cyclohexen, das der alkoholischen Flüssigkeit nach Verdünnen mit Wasser durch Äther entzogen werden kann. Bei einem Versuch mit 20 g Cyclohexylbromid vermochten wir 3,7 g Cyclohexen zu fassen; das entspricht 7,3 g des Bromids, die von vornherein für den gewünschten Prozeß verloren. In Wirklichkeit ist die Menge zweifellos größer, da das Hexen nicht quantitativ erhalten wurde.

Das Cyclohexylhydrazin wird aus der konzentrierten wäßrigen Lösung des Chlorids durch konzentrierte Kalilauge als dickflüssiges, farbloses Öl abgeschieden, das alsbald zu einem Krystallkuchen erstarrt; aus verdünnteren Lösungen kommen lange, farblose Nadeln zur Abscheidung, die unscharf bei 36–38° schmelzen. Die Base, die einen nicht unangenehmen, etwas süßlichen Geruch besitzt, ist in Alkohol und Äther leicht löslich, weniger leicht in Wasser und Benzol. Die aus der alkalisch-wäßrigen Lösung anfallenden Nadeln zerfließen an der Luft nach einiger Zeit, wobei eine geringe Gasentwicklung unter Aufblähen der Substanz bei ständiger Gewichtsabnahme zu beobachten ist, das Öl wird wieder fest und schließlich bleibt eine blasige Masse zurück, die nun nicht weiter an Gewicht verliert; sie besteht aus einem Gemisch von Carbonat und einem in verdünnten Mineralsäuren nicht mehr löslichen Produkt, aus dem nur eine minimale Menge eines krystallinen Körpers zu isolieren war. Zweifellos handelt es sich bei diesen Vorgängen um einen Autoxydationsprozeß.

Beim Überleiten von Kohlensäure wird die Hydrazinbase

bald in das Carbonat übergeführt, das gegen 70° unter Aufschäumen schmilzt. Auch im Exsiccator verflüssigt sich die krystalline Base und wird dann wieder fest, vermutlich unter Bildung der wasserfreien Form. Die Vorgänge lassen sich analytisch schwer verfolgen, da die Base auffallend flüchtig ist; an der Luft nimmt das Gewicht im Laufe eines Tages um etwa die Hälfte ab, im evakuierten Exsiccator waren über Nacht nur 6% der Substanz zurückgeblieben. Um die Oxydationsvorgänge auszuschalten, haben wir versucht, in einem schwachen Strom von gut getrocknetem Wasserstoff bei 40—50° den Wassergehalt der Base festzustellen, aber auch hier ging ein erheblicher Teil der letzteren flüchtig, bzw. sublimierte an die oberen Teile des Gefäßes. Ein vorgelegtes Chlorcalciumrohr zeigte eine Gewichtszunahme, die ungefähr 2 Mol. H_2O entsprach. Diesem Wert entspricht auch die Wasserabgabe bei der Überführung der Base in das salzsaure Salz: 0,4506 g Base wurden mit überschüssiger alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand im Toluolbade getrocknet. Das erhaltene Salz, $C_6H_{14}N_2.HCl$, wog 0,4510 g.

Berechnet für $C_6H_{14}N_2.2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	24,00	24,19 %

Der Versuch, die Zusammensetzung der Hydrazinbase durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes festzustellen, begegnete ähnlichen Schwierigkeiten. Bei der Dumasschen Methode wurde trotz guter Kühlung ein erheblicher Teil der Substanz durch den Kohlensäurestrom fortgeführt, wie sich schon daran zeigte, daß auch nach längerem Durchleiten der Kohlensäure die Gasblasen im Azotometer nicht vollständig absorbiert wurden, und schließlich ergab sich bei der Verbrennung ein Stickstoffgehalt, der kaum einem Drittel des wirklichen entsprach. Nach Kjeldahl ließ sich die Stickstoffbestimmung nicht ausführen, da Hydrazine hier bekanntlich nicht in der verlangten Weise zerlegt werden, auch die von Fleury und Levaltier[1]) vorgeschlagenen Modifikationen des Kjeldahl-Verfahrens ergeben schwankende und viel zu niedrige Werte für Stickstoff. Wir haben uns schließlich in der Weise zu helfen gesucht, daß wir die frisch hergestellte, lufttrockene Substanz, mit feinem

[1]) Chem. Zentralbl. 1925, I[a], 129.

Kupferoxyd gemischt, in einem einerseits zugeschmolzenen Röhrchen (6 cm lang, 5 mm Durchmesser) im Verbrennungsrohr in Kupferoxyd einbetteten, um die Base so vor dem CO_2-Strom zu schützen. Jetzt erhielten wir Werte für Stickstoff, die 1—1½% niedriger lagen als die Formel $C_6H_{14}N_2 . 2H_2O$ = 18,66% N verlangt.

Die Salze des Cyclohexylhydrazins sind recht beständig, in Wasser und Alkohol meist leicht löslich. Das Chlorid, $C_6H_{11}.NH.NH_2(HCl)$ (vgl. oben), krystallisiert aus Alkohol–Äther oder Chloroform–Äther in farblosen, flachen Nadeln; aus ganz konzentrierter, alkoholischer Lösung fallen derbe, wasserhelle Blätter an. Sehr leicht löslich in Wasser, auch leicht in Alkohol, löslich in Chloroform, wenig löslich in Benzol. In ganz reinem Zustande schmilzt das Salz bei 110—111° zu einem wasserhellen, klaren Öl.

0,1396 g gaben 0,132 g AgCl.
0,1258 g „ 21,6 ccm N bei 25° und 739 mm.

Berechnet für $C_6H_{15}N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	23,54	23,39%
N	18,61	19,12 „

Das Sulfat, $C_6H_{11}.NH.NH_2(H_2SO_4)$, fällt aus Alkohol–Äther in glänzenden Blättchen aus. In Wasser und Alkohol etwas schwerer löslich wie das Chlorid.

0,117 g gaben 0,1290 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_{16}N_2O_4S$:		Gefunden:
H_2SO_4	46,22	46,33%

Das Bromid, $C_6H_{11}.N_2H_3.HBr$, schießt aus Alkohol–Äther in farblosen Nadeln an, die ähnliche Löslichkeit wie das Chlorid zeigen. Schmp. 120°.

Hydrazone

Benzal-cyclohexylhydrazon,
$C_6H_5 . CH : N . NH . C_6H_{11}$

Schüttelt man eine konzentrierte wäßrige Lösung von salzsaurem Cyclohexylhydrazin mit Benzaldehyd kräftig durch, so scheidet sich alsbald eine glänzende, weiße Krystallmasse ab, in der wir das salzsaure Salz des Hydrazons erkannten. Beim Versuch, es in Wasser oder verdünntem Alkohol zu lösen, trat partiell hydrolytischer Zerfall ein, wie der sofort

bemerkbare Geruch nach Benzaldehyd anzeigte. Dagegen läßt sich das Salz sehr wohl aus absolutem Alkohol–Äther umkrystallisieren und zu seiner Gewinnung verfährt man deshalb am besten so, daß man das salzsaure Cyclohexylhydrazin in wenig absolutem Alkohol aufnimmt, überschüssigen Benzaldehyd und 1—2 Tropfen alkoholische Salzsäure hinzugibt; je nach der Konzentration der Lösung direkt oder auf Zusatz von Äther schießt dann das Hydrazonhydrochlorid in seidenglänzenden, langen, feinen, farblosen Nadeln an, die über 175° zu sintern beginnen, bei 181° schmelzen. Dieses Salz ist identisch mit dem vermeintlichen Hydrazon aus 3 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Hydrazin von Harkins und Lochte (a. a. O.).

Bei der Analyse des (nicht bei 100° getrockneten) Salzes wurde der Chlorgehalt etwas zu hoch gefunden, vermutlich weil die aus salzsaurer alkoholischer Lösung erhaltenen Krystalle etwas Salzsäure eingeschlossen enthielten.

0,1136 g gaben 0,0716 g AgCl.
0,0814 g „ 8,7 ccm N bei 26° und 741 mm.
0,0818 g „ 8,8 ccm N bei 25° und 735 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{19}N_2Cl$:		Gefunden:	
Cl	14,86	15,40	— %
N	11,74	11,90	11,92 „

Das Benzal-cyclohexylhydrazon als solches bildet ein fast farbloses Öl. — Die Kondensation der Hydrazinbase mit Benzaldehyd vollzieht sich unter starker Erwärmung; das entstandene Hydrazon fällt bald der Oxydation anheim; aus seiner ätherischen Lösung wird durch alkoholische Salzsäure das oben beschriebene, beständige Salz gefällt, woraus zu schließen, daß auch die Base des Hydrazins sich mit dem Aldehyd zum normalen Hydrazon vereinigt.

Nimmt man die aus dem Chlorid durch Lauge in Freiheit gesetzte ölige Hydrazonbase in niedrig siedendem Petroläther auf, in dem sie leicht löslich, und läßt die Lösung über Nacht offen stehen, so haben sich in ihr rhomboederähnliche, glasglänzende Kryställchen abgeschieden, die sich als das

Hydrazonperoxyd, $C_6H_5 . CH(—O—O—)N . NH . C_6H_{11}$,

erwiesen. Sehr schön läßt sich die Bildung dieses Peroxyds

verfolgen, wenn man Sauerstoff in die Petrolätherlösung der Hydrazonbase einleitet; dabei beginnt das O-Anlagerungsprodukt schon nach etwa 10 Minuten auszukrystallisieren. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther. Ein aus Benzol–Petroläther umkrystallisiertes Präparat schmolz bei 72—73° unter lebhaftem Aufschäumen; an der Flamme verpufft es. Die Schmelzpunkte der Peroxyde schwanken je nach Art des Erhitzens und dem Alter des Präparats innerhalb ziemlich weiter Grenzen. Das Peroxyd ist nicht längere Zeit haltbar, die Zersetzung beginnt damit, daß die Krystalle verwittern, zusammenkleben und der Geruch nach Benzaldehyd auftritt. Bei einer in besonders schönen, großen Krystallen erhaltenen Probe zeigte sich, daß die Krystalle nach einiger Zeit krepierten, wobei sie zu einem feinen Krystallpulver zerstäubt wurden, das nun weiter der chemischen Zersetzung anheimfiel. Über letzteren Vorgang ist bereits von Busch und Dietz (a. a. O.), sowie von Busch und Kunder[1]) berichtet worden.

Die Elementaranalyse der Peroxyde erfordert einige Vorsicht, da die Produkte sich beim Schmelzen stürmisch zersetzen; größere Mengen (0,2—0,3 g), für sich erhitzt, explodieren sogar mit ziemlicher Heftigkeit, wobei deutlich Ozongeruch auftritt. Auch zeigte sich, daß bei der volumetrischen N-Bestimmung nach Dumas das Verbrennungsrohr schwer luftleer zu bekommen war; hatte man diesen Punkt schließlich erreicht, so ergab die Bestimmung einen zu geringen Wert für N. Durch besondere Versuche konnten wir dann auch feststellen, daß die Peroxyde in fein pulverisiertem Zustande, sonderlich in Vermischung mit feinem Kupferoxyd, schon bei 30° im feuchten Kohlensäurestrom sich unter Gasentwicklung langsam zersetzen. Wir haben deshalb auch hier die Substanz in einem besonderen Röhrchen (vgl. oben) nach Möglichkeit vor dem CO_2-Strom geschützt und konnten dadurch zu annehmbaren Werten für Stickstoff gelangen.

0,1326 g gaben 13,6 ccm N bei 17° und 732 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{18}O_2N_2$:		Gefunden:
N	11,96	11,54 %

[1]) Ber. 49, 2345 (1916).

Anisal-cyclohexylhydrazon,

$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_{11}$

Die Lösung von salzsaurem Cyclohexylhydrazin in wenig absolutem Alkohol wird noch warm mit einem geringem Überschuß an Anisaldehyd zusammengebracht, einige Tropfen alkoholische Salzsäure hinzugegeben und nach dem Abkühlen bis zur beginnenden Trübung mit Äther versetzt. Die Flüssigkeit erstarrt nun bald zu einem Filz von weißen, seidenglänzenden, feinen Nadeln; aus Alkohol bilden sich wasserhelle, derbe, blätterige Krystalle. Schmp. 159—160°. Das so erhaltene salzsaure Salz des Hydrazons ist leicht löslich in Alkohol, auch löslich in siedendem Benzol.

0,0947 g gaben 8,5 ccm N bei 19,5° und 731 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{21}ON_2Cl$:		Gefunden:
N	10,43	10,06 %

Die Hydrazonbase fällt aus der alkoholischen Lösung des Salzes auf Zusatz von Ammoniak krystallin aus. Eine nicht zu konzentrierte alkoholische Lösung liefert die Verbindung in schön ausgebildeten, wasserhellen Blättern oder auch in länglichen, beiderseitig zugespitzten Prismen. Schmp. 55 bis 56°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Äther und Benzol, erheblich schwerer in Petroläther.

0,0952 g gaben 9,6 ccm N bei 19° und 732 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{20}ON_2$:		Gefunden:
N	12,05	11,35 %

Die Krystalle der Hydrazonbase zerfallen an der Luft, indem sie in das Peroxyd,

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\displaystyle O\text{—}O}{CH\text{—}N} \cdot NH \cdot C_6H_{11},$$

übergehen, und zwar innerhalb eines Tages fast vollständig; überläßt man die Lösung der Hydrazonbase in Petroläther der Verdunstung, so krystallisiert das Peroxyd in glasglänzenden, farblosen, derben Nädelchen aus. Schneller vollzieht sich auch hier die Anlagerung von molekularem Sauerstoff, wenn man reines Sauerstoffgas einleitet; schon nach 5—10 Minuten

beginnen dann die hübschen Nadelbüschel des Peroxyds sich zu bilden. Dies Peroxyd ist verhältnismäßig beständig, es läßt sich bei einiger Vorsicht sogar aus Alkohol umkrystallisieren, besser wählt man zu dem Zweck jedoch Benzol–Petroläther. Die Substanz schmilzt bei 79—80° unter Aufschäumen; auf dem Spatel erhitzt, verpufft sie, ebenso wenn sie mit einem Tropfen alkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure zusammengebracht wird. Bei der momentanen Zersetzung tritt bei allen Hydrazonperoxyden Ozongeruch auf. — Löslich in warmem Alkohol und Benzol, sehr schwer in Petroläther.

0,005298 g gaben 0,4802 ccm N bei 16° und 735 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{20}O_3N_2$:		Gefunden:
N	10,60	10,36 %

o-Oxybenzal-cyclohexyl-hydrazon,

$HO.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_{11}$,

aus Cyclohexylhydrazinhydrochlorid und Salicylaldehyd wird analog der Anisalverbindung aus Alkohol–Äther in Form des salzsauren Salzes gewonnen. Es krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nädelchen vom Schmp. 166—167°. Leicht löslich in Alkohol, auch etwas löslich in Benzol.

0,0936 g gaben 9,1 ccm N bei 18° und 726 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{19}ON_2Cl$:		Gefunden:
N	11,00	10,89 %

Aus der alkoholischen Lösung des Chlorids scheidet sich die Hydrazonbase auf Zusatz von verdünntem Ammoniak in weißen Nädelchen ab. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol kann man zentimeterlange, lebhaft glasglänzende, wasserhelle Nadeln gewinnen, die bei 58—59° schmelzen; der Schmelzpunkt sinkt jedoch, sobald die Substanz einige Zeit an der Luft liegt, da auch hier die Autoxydation einsetzt. Die schönen Nadeln werden gelblich, backen zusammen und nach 1–2 Tagen ist vollständige Verschmierung eingetreten. Das Hydrazon ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, auch ziemlich leicht in Petroläther.

0,0968 g gaben 10,3 ccm N bei 18° und 746 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{18}ON_2$:		Gefunden:
N	12,84	12,25 %

Auch bei dem vorliegenden Hydrazon machten sich die oben erwähnten Schwierigkeiten bei der Verbrennung geltend.

Dimethylaminobenzal-cyclohexyl-hydrazon,

$$(CH_3)_2\overset{1}{N}.C_6H_4.\overset{4}{C}H:N.NH.C_6H_{11}$$

Das in Alkohol ziemlich schwer lösliche Chlorid des Hydrazons krystallisiert gleich in seidenglänzenden Nadeln aus, wenn man p-Dimethylaminobenzaldehyd, in Alkohol gelöst, zur alkoholischen Lösung des Cyclohexylhydrazinhydrochlorids gibt, wobei die Lösung sich rot färbt, falls letzteres Salz nicht ganz rein, d. h. noch etwas Hydrazinhydrochlorid enthält. (Letzteres liefert dabei das gelbe Dimethylaminobenzalazin, dessen salzsaures Salz in Alkohol blutrot.) Das an und für sich farblose Salz unseres Hydrazons erscheint deshalb mehr oder weniger rot, es schmilzt bei 190° unter Zersetzung.

Die Hydrazonbase fällt aus der alkoholischen Lösung ihres Salzes ölig aus. Übergießt man das Salz mit Lauge und nimmt die farblose Base mit Petroläther auf, so setzen sich aus dieser Lösung nach einiger Zeit gelbliche Nadelbüschel ab, die nunmehr in Petroläther fast unlöslich sind und sich als das Peroxyd des Hydrazons erwiesen. In diesem Fall geht die Peroxydbildung so schnell vor sich, daß man das vorliegende Hydrazon ausgezeichnet zur Demonstration der Anlagerung von molekularem Sauerstoff benutzen kann. Leitet man nämlich in die Petrolätherlösung des Hydrazons Sauerstoff ein, so beginnt schon nach 1—2 Minuten das Peroxyd auszukrystallisieren. Abgesaugt und kurze Zeit auf Ton oder Filtrierpapier gebracht bis zur Entfernung des Petroläthers, verpufft die Substanz beim Erhitzen lebhaft, wobei Ozongeruch deutlich wahrnehmbar.

Dieses Peroxyd schmilzt bei 72—73° unter Aufschäumen; es ist wenig haltbar, schon nach wenigen Stunden beginnt die Zersetzung, wobei unter ständiger Gasentbindung schließlich ein braungelbes, harziges Produkt zurückbleibt.

0,1238 g gaben 15 ccm N bei 20° und 741 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{23}O_2N_3$:		Gefunden:
N	15,16	15,11 %

p-Nitrobenzal-cyclohexylhydrazon, $NO_2 . C_6H_4 . CH : N . NH . C_6H_{11}$

Zur Darstellung dieses Hydrazons wurden Cyclohexylhydrazinhydrochlorid in wenig Wasser gelöst, mit überschüssigem Natriumacetat versetzt und zu einer heißen alkoholischen Lösung von p-Nitrobenzaldehyd gegeben. Durch vorsichtigen Wasserzusatz kann das Hydrazon gleich in schönen, rotgelben Krystallen zur Abscheidung gebracht werden. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 110—111°. Im vorliegenden Falle fällt auch bei Abwesenheit von Acetat vorwiegend das Hydrazon selbst, also nicht dessen Chlorid an. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Petroläther.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast: 0,1110 g gaben 0,0854 g Campher; $\Delta = 23°$.

Berechnet für $C_{13}H_{17}O_2N_3$:	Gefunden:
Mol.-Gew. 247	225

0,1384 g gaben 20,2 ccm N bei 20° und 751 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{17}O_2N_3$:	Gefunden:
N 17,00	16,80 %

Gibt man zur alkoholischen Lösung des Hydrazons alkoholische Salzsäure, so schlägt die gelbe Farbe der Lösung nach Farblos um, wie auch das rotgelbe Hydrazon durch Übergießen mit alkoholischer Salzsäure sofort in ein weißes Salz umgewandelt wird. Zur Darstellung des Chlorids löst man das Hydrazon in wenig heißem Alkohol, fügt überschüssige alkoholische Salzsäure und Äther bis zur beginnenden Trübung hinzu, worauf das Salz in weißen, silberglänzenden Blättchen auskrystallisiert, die bei 130—132° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und warmem Benzol, unlöslich in Äther; durch Wasser wird das Salz zerlegt.

m-Nitrobenzal-cyclohexylhydrazon, $NO_2 . C_6H_4 . CH : N . NH . C_6H_{11}$

Die wäßrige Lösung von Cyclohexylhydrazinhydrochlorid wird nach Zusatz von Natriumacetat zur heißen alkoholischen Lösung der äquimolekularen Menge m-Nitrobenzaldehyd gegeben, worauf die Flüssigkeit bald zur einer gelbroten Krystall-

masse erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das Hydrazon gelbe Nädelchen vom Schmp. 104—105°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther, Eisessig und Benzol, schwer in Petroläther.

Analog wie beim p-Nitrobenzalhydrazon angegeben, läßt sich auch hier das Chlorid gewinnen; es krystallisiert aus Alkohol–Äther in wasserhellen Nadelbüscheln und schmilzt unter Gasentwicklung bei 137—138°. Sehr leicht löslich in Alkohol, durch Wasser wird das Salz zerlegt.

0,0973 g gaben 0,1958 g CO_2 und 0,0602 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{18}O_2N_3Cl$:		Gefunden:
C	55,01	54,88 %
H	6,39	6,93 „

Cinnamal-cyclohexylhydrazon-hydrochlorid,

$$C_6H_5 . CH : CH . CH : N . NH . C_6H_{11}(HCl)$$

Die alkoholische Lösung der Komponenten, Cyclohexylhydrazinhydrochlorid und Zimtaldehyd, färbt sich beim Erwärmen rot. Auf Zusatz von Äther fällt wiederum das Hydrazon in Form des Salzes aus. Aus Alkohol–Äther umkrystallisiert, bildet es gelbliche Krystallbüschel. Schmp. 158°. Leicht löslich in Alkohol und schwer in Benzol.

0,0844 g gaben 8,0 ccm N bei 20° und 733,5 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{21}N_2Cl$:		Gefunden:
N	10,58	10,70 %

Äthyliden-cyclohexylhydrazon-hydrochlorid,

$$CH_3 . CH : N . NH . C_6H_{11}(HCl)$$

Um das Hydrazon des Acetaldehyds herzustellen, wurden 0,3 g Cyclohexylhydrazinhydrochlorid und Natriumacetat in wenig Wasser gelöst und dazu ein reichlicher Überschuß von Acetaldehyd gegeben. Das Kondensationsprodukt fiel als Öl an, das nicht zum Erstarren zu bringen war, sich auch leicht zersetzte. Übergießt man die freie Base direkt mit Acetaldehyd, so setzt die Reaktion unter lebhafter Erwärmung ein. Das entstandene Produkt bildet nach dem Erkalten eine braunrote, viscose Masse von eigenartigem Geruch, aus der ein einheit-

licher Körper nicht zu isolieren war. Dagegen konnten wir zum Salz des Hydrazons folgendermaßen kommen.

0,3 g Cyclohexylhydrazinhydrochlorid werden in etwa 10 ccm Äther suspendiert und unter Schütteln ein Überschuß von Acetaldehyd zugegeben, worauf vorübergehend eine klare Lösung entsteht, die sich bald mit dem weißen Krystallbrei des Hydrazonhydrochlorids erfüllt. Schmp. 83—86°. Da das Salz sich wegen seiner Zersetzlichkeit nur unter großen Verlusten umkrystallisieren läßt, wurde für die Analyse das gut mit Äther gewaschene Rohprodukt verwandt.

0,1014 g gaben 14,3 ccm N bei 20° und 710,5 mm.

Berechnet für $C_8H_{17}N_2Cl$:		Gefunden:
N	15,85	15,37 %

Aceton-cyclohexylhydrazon

Nach manch vergeblichen Versuchen, das Acetonhydrazon zu bekommen, konnte schließlich ein Kondensationsprodukt gefaßt werden, das seinem Verhalten und der Analyse zufolge das Chlorid des Hydrazonperoxyds,

sein dürfte.

Frisch hergestelltes Cyclohexylhydrazin wird in ätherischer Lösung mit einem Überschuß von Aceton versetzt, alkoholische Salzsäure in geringem Überschuß hinzugegeben, darauf Äther bis zur beginnenden Trübung. Die jetzt langsam zur Abscheidung kommende, weiße Krystallmasse schmolz bei 224 bis 226° unter Zersetzung zu einer braunen Flüssigkeit, gab starke Chlorreaktion und verpuffte beim Erhitzen an der Flamme unter Abscheidung eines kohligen Rückstandes. Das Salz konnte infolge seiner Zersetzlichkeit nicht umkrystallisiert werden.

0,0048 g gaben 0,5096 ccm N bei 17,5° und 732 mm.

Berechnet für $C_9H_{19}O_2N_2Cl$:		Gefunden:
N	12,58	12,00 %

Acetyl-cyclohexylhydrazin,

$C_6H_{11} . NH . NH . CO . CH_3$

0,3 g Cyclohexylhydrazinhydrochlorid, 0,2 g wasserfreies Natriumacetat und 2 ccm Essigsäureanhydrid wurden 20 Minuten am Rückflußkühler erhitzt, alsdann die Lösung mit Wasser verdünnt und zur Zerlegung des überschüssigen Anhydrids aufgekocht. Nachdem die Lösung nun mit Soda neutralisiert und auf dem Wasserbade noch etwas eingedampft war, fiel beim Erkalten die Acetylverbindung als Krystallbrei aus. Aus Benzol umkrystallisiert: kleine, farblose Täfelchen vom Schmp. 148 bis 149°. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Äther, Wasser und Benzol, leicht löslich in Alkohol.

0,0940 g gaben 15,4 ccm N bei 20° und 709,5 mm.

Berechnet für $C_8H_{16}ON_2$:		Gefunden:
N	17,94	17,83 %

Dibenzoyl-cyclohexylhydrazin,

$$C_6H_{11} . N . NH . CO . C_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

Cyclohexyl-hydrazin-dicarbonamid,

$C_6H_{11} . N . NH . CO . NH_2$
$CO . NH_2$

Es ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther und wenig löslich in Benzol.

0,0520 g gaben 12,8 ccm N bei 17° und 743 mm.

Berechnet für $C_8H_{16}O_2N_4$:		Gefunden:
N	27,99	28,33 %

Das Dicarbonamid fällt stets zunächst an, wenn man Cyclohexylhydrazin und Kaliumcyanat zusammenbringt; kocht man jedoch die wäßrige Lösung längere Zeit, so fallen beim Erkalten wiederum farblose Blättchen, aus verdünnteren Lösungen Nadeln aus, die nun bei 175—176° schmelzen und das

Cyclohexyl-semicarbazid,

$C_6H_{11} . NH . NH . CO . NH_2$,

darstellen; aus den Mutterlaugen läßt sich dann noch das oben beschriebene Dicarbonamid isolieren. Zweifellos ist also letzteres partiell in das Semicarbazid umgewandelt worden.

Um diesen hydrolytischen Vorgang zu verfolgen, haben wir das Dicarbonamid bis zu 7 Stunden in konzentrierter wäßriger Lösung gekocht; dabei zeigte sich, daß $^1/_3$ der angewandten Menge in das Semicarbazid umgewandelt war, $^1/_3$ war unverändert, das letzte Drittel war verloren, d. h. einer tiefer greifenden Zersetzung anheimgefallen.

Für die Gewinnung des Semicarbazids kocht man zweckmäßig die wäßrige Lösung von äquimolaren Mengen Hydrazinchlorid und Cyanat $1^1/_2$ Stdn. am Rückflußkühler; dann krystallisiert beim Erkalten zunächst das Semicarbazid aus, während das Dicarbonamid in der Mutterlauge verbleibt. Das Semicarbazid ist in Alkohol und Chloroform leicht löslich, in Äther und Benzol sehr schwer löslich. Es besitzt noch basische Eigenschaften und liefert ein Chlorid, das aus Alkohol–Äther in Nadeln anschießt und bei 173—174° unter Zersetzung schmilzt.

Da es sich mit Aldehyden nicht kondensieren läßt, muß die Verbindung als 1-Cyclohexylsemicarbazid angesprochen werden.

0,0038296 g gaben 0,90258 ccm N bei 19° und 733 mm.
0,0048648 g „ 1,1623 ccm N bei 17° und 724,5 mm.

Berechnet für $C_7H_{15}ON_3$:		Gefunden:	
N	26,67	26,57	26,79 %

2-Cyclohexyl-4-phenyl-semicarbazid,

$$C_6H_{11} \cdot N \cdot NH_2$$
$$CO \cdot NH \cdot C_6H_5 ,$$

aus Cyclohexylhydrazin und Phenylcyanat, die beide in absolut ätherischer Lösung zusammengebracht wurden. Nach heftiger Reaktion, bei der der Äther ins Sieden geriet, erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Beim Lösen in Alkohol bemerkt man, daß das Reaktionsprodukt neben dem leicht löslichen Semicarbazid noch einen schwerer löslichen Körper enthält, der sich als das unten beschriebene Dicarbonanilid erwies. Beide lassen sich durch fraktioniertes Lösen in Alkohol ohne Schwierigkeit trennen. Das Cyclohexylphenylsemicarbazid schied sich auf vorsichtigen Wasserzusatz aus Alkohol in schönen, weißen Nädelchen aus. Schmp. 165—166°. Ausbeute 60 %. Ziemlich leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser.

0,09325 g gaben 0,2298 g CO_2 und 0,0696 g H_2O.
0,0634 g „ 10,5 ccm N bei 19° und 712,5 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{19}ON_3$:		Gefunden:
C	66,91	67,21 %
H	8,21	8,35 „
N	18,02	18,16 „

Cyclohexylhydrazin-dicarbonanilid,

$$C_6H_{11} \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

Daß der Stickstoffgehalt etwas zu niedrig gefunden wurde, führen wir darauf zurück, daß der Substanz etwas Diphenylharnstoff beigemengt war, der wegen ähnlicher Löslichkeit schwer zu entfernen ist. Bei der vorhandenen geringen Menge mußten wir auf weitere Versuche zur Reinigung verzichten.

Benzal-cyclohexyl-phenyl-semicarbazon,

$$\begin{array}{l} C_6H_{11} \cdot N \cdot N : CH \cdot C_6H_5 \\ | \\ CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}$$

Übergießt man eine Probe des Cyclohexylphenylsemicarbazids mit Benzaldehyd, so verflüssigt sich die Masse alsbald, trübt sich dann durch Abscheidung von Wasser, ein Zeichen, daß die reaktionsfähige primäre Aminogruppe des Hydrazins in dem Semicarbazid erhalten geblieben. Zur Darstellung des Semicarbazons läßt man die Kondensation in mit wenig Eisessig angesäuertem Alkohol sich vollziehen, erhitzt kurz zum Sieden und läßt erkalten. Dabei scheidet sich das Semicarbazon in fast farblosen, feinen, verfilzten Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus dem gleichen Solvens bei 135° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

0,0018096 g gaben 0,2156 ccm N bei 18,5° und 733 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{23}ON_3$:		Gefunden:
N	13,08	13,43 %

2-Cyclohexyl-4-phenyl-thiosemicarbazid,

$$\begin{array}{l} C_6H_{11} \cdot N \cdot NH_2 \\ | \\ CS \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}$$

Cyclohexylhydrazinhydrochlorid wird in Alkohol gelöst, die wäßrige Lösung der entsprechenden Menge Pottasche, dann Phenylsenföl in geringem Überschuß hinzugefügt. Das Semicarbazid fällt alsbald in glänzenden Nadeln aus, die in reinem Zustand bei 144° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther und wenig löslich in Benzol. — Die Substanz ist zweifellos identisch mit der von Kishner und Bjelow (a.a.O.) beschriebenen, jedoch besitzt sie die oben angeführte Konstitution, wie ihr Verhalten gegen Aldehyd beweist.

Benzal-cyclohexyl-phenyl-thiosemicarbazon,

$$C_6H_{11} \cdot N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$$
$$\Big| \qquad ,$$
$$CS \cdot NH \cdot C_6H_5$$

aus Cyclohexylphenylthiosemicarbazid und Benzaldehyd. Die Kondensation erfolgt beim Erwärmen der mit wenig Eisessig versetzten alkoholischen Lösung der Komponenten. Das Semicarbazon wird aber auch erhalten, wenn man Cyclohexylhydrazinhydrochlorid, Benzaldehyd und Phenylsenföl in Alkohol unter Zusatz von etwas Eisessig zusammenbringt, und zwar ist in diesem Falle die Ausbeute kaum geringer. Das Semicarbazon kommt aus Alkohol in feinen, verfilzten Nädelchen vom Schmelzpunkt 222° zur Abscheidung. Löslich in siedendem Alkohol ziemlich schwer in Benzol und wenig löslich in Äther.

0,003688 g gaben 0,432 ccm N bei 22° und 733 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{23}N_3S$:		Gefunden:
N	12,46	13,08 %

Mitteilung aus dem Organisch-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen

Über Campher-enol-äthyläther[1])

2. Mitteilung über die Enolisierung des Camphers[2])

Von

Maria Bredt-Savelsberg und **Carl Rumscheidt**

(Eingegangen am 10. Januar 1927)

Bei der Behandlung mit Grignard-Reagens wird Campher je nach den Versuchsbedingungen in geringerer oder größerer Menge enolisiert und bildet das Halogen-magnesiumsalz des Enolcamphers neben dem Kohlenwasserstoff, der dem Alkyl oder Aryl der Grignard-Verbindung entspricht.[3]) Es liegt demnach in der mit Campher versetzten Grignard-Lösung neben anderen Produkten ein Körper vor, aus dem sich vielleicht Derivate der Enolform des Camphers gewinnen lassen. Bei Pulegon[4]), Isopulegon, Menthon[5]) und Butyron haben Umsetzungen von Grignard-Lösungen mit Säurechloriden und

[1]) Die Arbeit ist mit Mitteln ausgeführt worden, die die „Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule" zur Verfügung gestellt hat. Für die Zuwendungen sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

[2]) 1. Mitteilung: Dies. Journ. [2] **107**, 65 (1924).

[3]) Diese Enolisierung ist bei Verwendung von Magnesium-jod-methyl in Amylätherlösung (a. a. O. S. 75) so gering, daß Zerevitinoffs Werte [Z. f. analyt. Chem. **68**, 321 (1926)] bei der „quantitativen Bestimmung der Alkohole und Phenole in ätherischen Ölen" durch die Gegenwart von Campher nicht gefälscht werden. Der Satz, „die Untersuchungen zeigten, daß Campher, Fenchon, Menthon nicht mit Magnesium-jod-methyl unter Gasausscheidung reagieren", gilt für Campher (und wahrscheinlich auch für Menthon) nur unter den von Zerevitinoff angegebenen Bedingungen, nicht allgemein, für Fenchon allgemein, da sich bei diesem kein bewegliches Wasserstoffatom in der Nachbarschaft der Ketongruppe befindet.

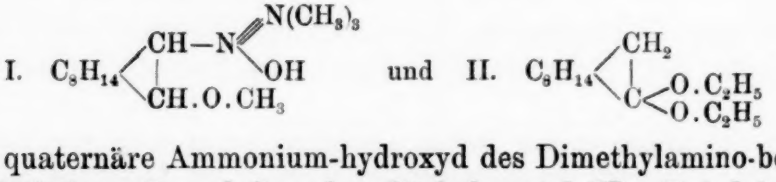
[4]) Compt. rend. **179**, 1573 (1925); **182**, 422 (1926).

[5]) Bull. [4] **37**, 597 (1925).

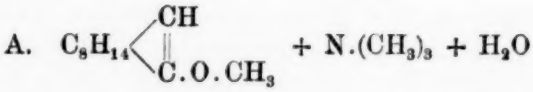
Säureanhydriden zur Isolierung von Estern der Enole sowie auch von den entsprechenden freien Enolen geführt, wie Arbeiten von Grignard gezeigt haben. Diesbezügliche Versuche beim Campher haben wir infolge einer Vereinbarung mit Herrn Grignard unterlassen.

Wir haben eine Reihe anderer Wege zu gehen versucht, um zunächst zu Äthern der Enolform des Camphers, also zu Oxybornylen-äthern zu gelangen, da alle Anzeichen dafür sprechen, daß die freie Enolform des Camphers außerordentlich unbeständig ist. Das Camphansystem setzt der Ausbildung der Doppelbindung in der Bornylenstellung einen erheblichen Widerstand entgegen, wie vor allem die Bildung des Bornylens selbst zeigt, das ganz rein nur auf Umwegen über die Bornylencarbonsäure[1]) oder aus Bornyl-trimethyl-ammonium-hydroxyd[2]) gewonnen werden kann.

Als zweckmäßigstes Ausgangsmaterial für unsere Arbeit erschienen uns solche Verbindungen, in denen die Äthoxyl- bzw. Methoxylgruppe in der gewünschten Stellung schon vorhanden ist und die durch Wasser- oder Alkoholabspaltung in den entsprechenden Oxy-bornylen-äther übergeführt werden können. Zur Untersuchung kamen:



das quaternäre Ammonium-hydroxyd des Dimethylamino-bornylmethyläthers (I) und Campher-diäthyl-acetal (II). Bei I hofften wir einen Zerfall der Base in folgende Bruchstücke zu erreichen:

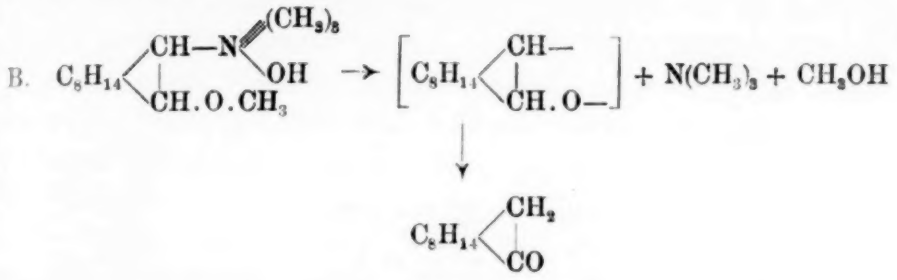


Wir erhielten aber als Endprodukt der thermischen Zersetzung neben Trimethylamin stets Campher. Für dieses Ergebnis gibt es zwei Erklärungen: einmal kann die Reaktion einen anderen Verlauf nehmen, indem sich neben Trimethylamin nicht Wasser

---

[1]) Bredt, Ann. Chem. **366**, 1 (1909).
[2]) Ruzicka, Helv. chim. Acta **3**, 748 (1920).

sondern Alkohol abspaltet und Campher zurückgebildet wird im Sinne folgender Gleichung:



Oder es ist denkbar, daß die Zersetzung in der gewünschten Richtung nach A erfolgt, daß aber der empfindliche Enoläther durch das gleichzeitig gebildete Wasser eine weitere Veränderung erfährt. Die später beschriebenen Eigenschaften des Campher-enol-äthyläthers könnten als Stütze für die weitere Umwandlung primär gebildeten Campher-enol-methyläthers herangezogen werden.

Beim Campher-acetal (II) hofften wir analog den Versuchen Claisens[1]) eine Alkoholabspaltung zu erreichen. Dieser Forscher hat zwar nur aliphatische und aromatisch-aliphatische Acetale untersucht; daß aber auch alicyclische Acetale Alkohol verlieren können, und zwar unter Umständen sehr leicht, dafür boten uns die Versuche Arbusows[2]), alicyclische Ketone in Acetale überzuführen, einen Anhaltspunkt: aus Menthon $C_{10}H_{18}O$ und Pulegon $C_{10}H_{16}O$ entstanden in der Hauptsache die Enoläther, $C_{10}H_{17}O.C_2H_5$ und $C_{10}H_{15}O.C_2H_5$. Eine Alkoholabspaltung aus Campheracetal konnte natürlich infolge der besonderen Eigenschaften des Camphansystems zu drei verschiedenen Produkten führen,

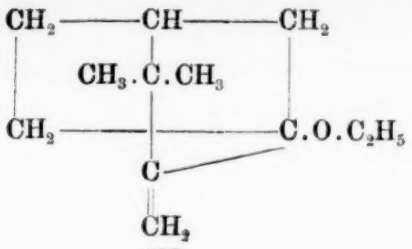
nämlich zu Oxy-camphen-äthyläther III[3]),
zu Tricyclol-äthyläther IV,
zu dem gesuchten Campher-enol-äthyläther (Oxy-bornylen-äthyläther) V.

---

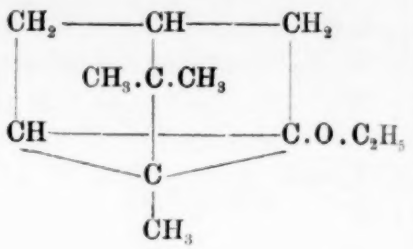
[1]) Ber. **31**, 1019 (1898); vgl. Ber. **59**, 2491 (1926); Wieland, Darstellung von Cyclo-hexenyl-methyläther.

[2]) Ber. **40**, 3303 (1907); Chem. Zentralbl. **1908**, II, 1339.

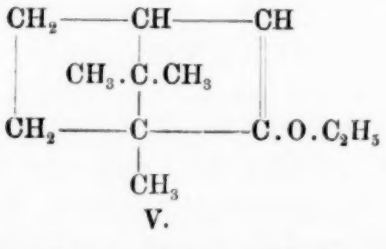
[3]) Forster, Soc. **79**, 644 (1901); **81**, 274 (1902); vgl. Lipp, Ann. Chem. **436**, 279, Fußnote 1 (1924).



III.



IV.



V.

Wie unsere Versuche ergeben, verläuft die Alkoholabspaltung in der Hauptsache ohne Systemänderung, so daß das Reaktionsprodukt vornehmlich aus der Verbindung V, also aus Campher-enol-äthyläther besteht (über die Möglichkeit einer Verunreinigung mit IV vgl. später).

Das als Ausgangsmaterial für unsere Versuche dienende

Campheracetal

ist schon von Arbusow[1]) gewonnen worden: er läßt ortho-Ameisensäure-äthylester auf Campher in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Schwefelsäure als Katalysator einwirken, arbeitet also in der zuerst von Claisen angegebenen Weise, und erhält als Reaktionsprodukte:

1. Campheracetal,
2. einen Körper vom Sdp. 82—83° bei 15 mm, dessen Analysen „zwar keinen bestimmten Schluß auf die Zusammensetzung der Substanz zulassen", jedoch die mehr oder weniger wahrscheinliche Vermutung rechtfertigen, „daß die Substanz eine Verbindung des Camphers mit Äthylalkohol darstellt, ähnlich dem sogenannten Chloralalkoholat".

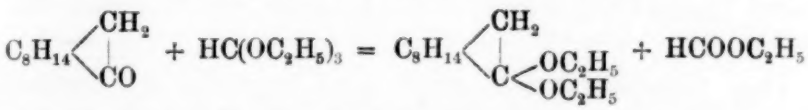
Wir haben zunächst die Angaben Arbusows einer eingehenden Prüfung unterzogen und dabei festgestellt, daß das

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **40**, 637 (1908); Chem. Zentralbl. **1908**, II, 1339.

unter 2. aufgeführte Produkt ein Gemisch von ortho-Ameisensäure-äthylester und Campher ist, das durch die Einheitlichkeit seines Siedepunktes bei 15 mm eine Verbindung vortäuschen kann. Außer Campheracetal haben wir nur unveränderten Campher gewinnen können, nicht aber ein anderes Campherderivat, wie z. B. das von Arbusow vermutete Alkoholat.

Weitere Versuche zur Ermittlung der günstigsten Acetalisierungsbedingungen unter Anwendung verschiedener Katalysatoren haben folgendes ergeben:

1. Campher setzt sich mit ortho-Ameisensäure-äthylester unter der Einwirkung von Katalysatoren in folgender Weise um:



Während der Reaktion färbt sich das anfangs farblose Gemisch intensiv violett-rot. Welcher Art die Verbindung ist, die für diese Färbung verantwortlich gemacht werden muß, darüber können wir nichts Bestimmtes sagen. Nur soviel scheint festzustehen, daß die Menge dieser Verbindung mit der Menge des gebildeten Campheracetals im Zusammenhang steht, da die Ausbeute an Campheracetal um so besser ist, je intensiver sich das Reaktionsgemisch violettrot färbt.[1])

2. Als wirksame Katalysatoren kommen nur in Frage: konzentrierte Schwefelsäure und konzentrierte Salzsäure in ganz geringen Mengen, und zwar haben wir mit Schwefelsäure die besseren Resultate erzielt. Die übrigen, bei der Darstellung anderer Acetale mit Vorteil verwendeten Katalysatoren, wie Ammoniumchlorid, Pyridinchlorhydrat, Diäthylamin, Oxalsäure und Eisen(III)-chlorid, bewirken weder in der Kälte, noch in der Wärme, noch bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht eine meßbare Umsetzung zwischen Campher und ortho-Ameisensäure-äthylester.

3. Aus der Menge des gebildeten Ameisensäure-äthylesters kann kein Rückschluß auf die Menge gebildeten Campher-

[1]) Beim Neutralisieren verschwindet die Farbe; sie scheint also mit den Spuren katalysierender Schwefelsäure irgendwie verknüpft zu sein. Vgl. Beschreibung der Versuche.

acetals gezogen werden, wie die Gleichung unter 1. das nahelegt, da ortho-Ameisensäure-äthylester bei Gegenwart von Alkohol unter dem Einfluß von Schwefelsäure bei längerer Einwirkungsdauer ebenfalls in Ameisensäure-äthylester verwandelt wird.

4. Wir haben für unsere Versuche optisch-aktiven Campher verwendet und festgestellt, daß der aus dem Reaktionsgemisch zurückgewonnene Campher in bezug auf seine Aktivität keinerlei Veränderung erfahren hat.

5. Die Menge des gebildeten Campheracetals ist abhängig von der Zeitdauer der Einwirkung und zwar derart, daß nach einer bestimmten Zeit, die für den von uns gewählten Ansatz 7 Tage beträgt, eine Höchstausbeute erreicht wird und bei weiterer Einwirkungsdauer eine Abnahme der Ausbeute zu beobachten ist.

Das Campheracetal zeigt eine spezifische Depression $E\Sigma_D = -0{,}13$. Dieser Befund steht im Einklang mit den Untersuchungen von v. Auwers[1]) an einer Reihe von Acetalen, bei denen ebenfalls eine leichte Depression festgestellt worden ist. Das spezifische Drehungsvermögen des Campheracetals haben wir bestimmt zu $[\alpha]_D^{12} = +\,21{,}34^0$.

Herr O. Meyer[2]) hat das Absorptionsspektrum des Campheracetals untersucht und mit dem des Camphers verglichen. Als Lösungsmittel hat ihm hierbei Cyclohexan gedient, das auch Lowry und French[3]) bei der Untersuchung des Camphers verwendet haben. Da die Absättigung der Carbonylgruppe beim Übergang von Campher in Campheracetal eine Zerstörung des Absorptionszentrums bedeutet, ist beim Campheracetal das Verschwinden der spezifischen Absorption des Camphers (Bandenkopf bei $\lambda = 2880$ Å) zu erwarten. Herr Meyer hat nun eine schwache Allgemeinabsorption und eine Absorptionszunahme im Ultravioletten von etwa $\lambda = 2500$ Å ab feststellen können.[4]) Auffallend ist jedoch, daß die Ketonbande des Camphers in der allerdings zwei Tage alten Cyclohexanlösung des Campheracetals nicht vollständig verschwunden ist. (Vgl. Kurve auf

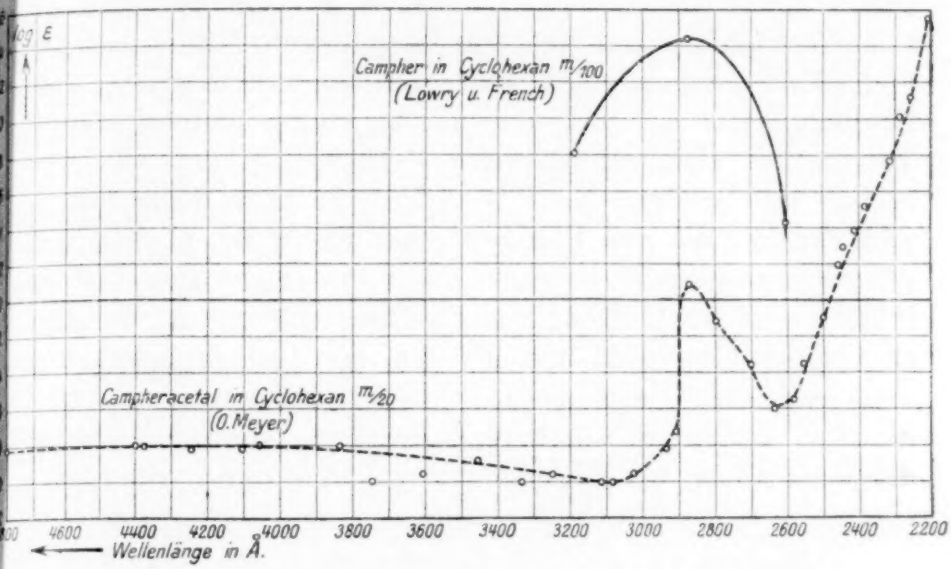
[1]) Ber. **56**, 1677 (1923).

[2]) Dipl.-Arb., Aachen 1926, deren Ausführung durch das dankenswerte Entgegenkommen des physikal. Instituts der Techn. Hochschule Aachen ermöglicht worden ist.

[3]) Soc. **125**, 1921 (1924).

[4]) Vgl. z. B. Acetaldehyd und sein Acetal; Purvis, Soc. **127**, 9 (1925).

beifolgender Figur.) Nach dreiwöchigem Stehen ist die zunächst nur schwach angedeutete zu einer stark hervortretenden Bande geworden.



Dieses Auftreten der Ketonbande des Camphers muß auf eine Hydrolyse des Acetals infolge geringer Mengen von Feuchtigkeit zurückgeführt werden. Es hat hiernach den Anschein, als ob Campheracetal in Lösung sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit ist im Gegensatz zu seinem Verhalten im reinen unverdünnten Zustande.

Das Campheracetal ist wie die meisten Acetale gegen Alkalilauge recht beständig, aber außerordentlich empfindlich gegen Mineralsäure. Geringe Mengen stark verdünnter Schwefelsäure bewirken schon in der Kälte nach kurzem Schütteln eine Spaltung im Sinne folgender Gleichung:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\ |\\ C\left\langle\begin{array}{l}OC_2H_5\\ OC_2H_5\end{array}\right.\end{array}\right. + H_2O = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\ |\\ CO\end{array}\right. + 2\,C_2H_5OH\,,$$

wie schon **Arbusow** gezeigt hat.

Brom wirkt in Chloroformlösung bei Eiskühlung sehr leicht auf Campheracetal ein, und zwar entsteht α-Bromcampher. Dieser verdankt offenbar seine Bildung abgespaltener Bromwasserstoffsäure. Denn beim Zusatz bromwasserstoffbindender Mittel verläuft die Reaktion in ganz anderer Richtung und

liefert bromhaltige Produkte, deren Konstitution noch nicht ermittelt worden ist.

Wir haben im Hinblick auf das Ziel unserer Untersuchung unsere ganze Aufmersamkeit zunächst auf das Verhalten des Campheracetals gegenüber alkoholabspaltenden Mitteln gerichtet und haben gefunden, daß weder Kalium noch Natrium, noch Natriumäthylat mit und ohne Lösungsmittel und bei höherer Temperatur eine nennenswerte Veränderung des Campheracetals hervorrufen. Auch Acetylchlorid bzw. Benzoylchlorid und Pyridin, die von Claisen[1]) mit Erfolg bei aliphatischen Acetalen angewandt worden sind, haben nicht zum Ziel geführt; es ist Rückbildung von Campher eingetreten, da selbst ein großer Überschuß von Pyridin das Campheracetal oder etwa gebildeten Campher-enol-äthyläther nicht vor dem Angriff der sich bildenden Salzsäure zu schützen vermag. Erst bei der Verwendung von Phosphorsäureanhydrid und Pyridin haben wir ein positives Ergebnis erzielt.

Läßt man auf ein Mol Campheracetal bei einer Temperatur von 110–130° 3 Mole Phosphorsäureanhydrid und 6 Mole Pyridin während 6—8 Stunden einwirken, so erhält man beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches ein wasserhelles, leicht bewegliches Öl vom Sdp. 73,9—75,1° bei 11—12 mm neben geringem Vor- und Nachlauf. Dieses Öl zeigt stark ungesättigten Charakter und ist sehr unbeständig.[2]) Wenn man es in einem mit Kork verschlossenen Gefäß aufbewahrt, so nimmt, wahrscheinlich infolge von Luftsauerstoffaufnahme, der Kohlenstoffgehalt in kurzer Zeit beträchtlich ab, wie folgende Reihe von Analysenergebnissen zeigt:

$C_{12}H_{20}O$ ber. für C	79,93 %	für H	11,18 %
gef. einen Tag nach der Darstellung	78,72 „		11,40 „
2 Tage „ „ „	77,34 „		11,09 „
3 „ „ „ „	74,27 „		10,67 „
4 „ „ „ „	73,23 „		10,59 „

[1]) A. a. O. und Houben-Weyl, 2. Bd., S. 128 (1. Aufl.).

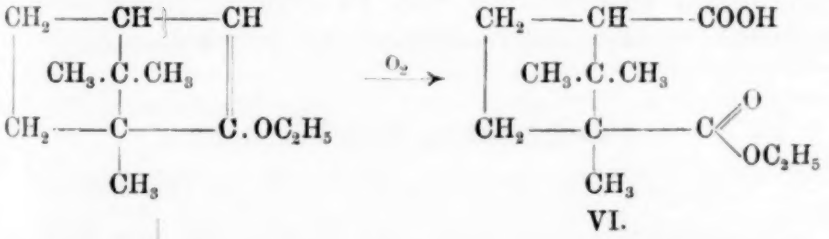
[2]) Auch bei anderen Enoläthern erschwert leichte Oxydierbarkeit die Reingewinnung. Z. B. wird beim Umkrystallisieren des Äthoxystyrols dem Lösungsmittel (Methylalkohol) ein Reduktionsmittel zugesetzt, um die Oxydation zu verhindern. Bull. [4] **39**, 905 (1926).

Eine Verunreinigung mit Campher ist deshalb nicht anzunehmen, weil dieser wegen seines C-Gehaltes von 78,88% den Kohlenstoffwert nicht so erniedrigen kann. Ebensowenig kann etwa unverändert gebliebenes Campheracetal (C = 74,27%, H = 11,59%) der neuen Verbindung beigemischt sein, da ein zweimal mit Phosphorsäureanhydrid und Pyridin behandeltes Produkt, das ganz einheitlich ohne Nachlauf gesotten hatte, sich in genau der gleichen Weise verhielt. Eine Bestimmung des Molekulargewichts hat zwar den Wert 175,1 statt des auf $C_{12}H_{20}O$ berechneten 180,16 ergeben; aber für die Molekularrefraktion haben wir nur den Wert 53,51 gefunden, gegenüber MR_D ber. für $C_{12}H_{20}O$ = 54,39. Trotzdem es uns nicht gelungen ist, selbst nicht nach peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff, ein Präparat zu erhalten, das bei der Elementaranalyse einwandfreie Werte ergibt, glauben wir doch, daß es in der Hauptsache aus dem gesuchten Campher-enol-äthyläther besteht, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Schon mit Wasser, noch schneller mit Spuren Säure wird aus der neuen Verbindung Campher zurückgebildet, eine Umwandlung, die beim Oxycamphen-äthyläther III und beim Tricyclol-äthyläther IV ebenfalls möglich ist; aber

2. spricht die große Unbeständigkeit des neuen Körpers, vor allem gegenüber Sauerstoff, gegen eine Formulierung nach III und IV.

3. Entscheidend für die Konstitution ist die Oxydation mit wäßriger, verdünnter Kaliumpermanganatlösung, die neben Campher als Produkt der Hydrolyse Campher-tert.-sek.-äthylestersäure liefert, deren Bildung nur so gedeutet werden kann:



VI.

Dieses Oxydationsprodukt kann nur aus dem gesuchten Campher-enol-äthyläther (Oxybornylen-äthyläther) entstanden sein. Campheracetal bleibt, wie ein besonderer Versuch gezeigt hat, unter den eingehaltenen Oxydationsbedingungen unverän-

dert, während ein im Exsiccator unter Säure-, nicht aber unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsabschluß aufbewahrtes Präparat des Alkoholabspaltungsproduktes aus Campheracetal auch in Campher und Campher-tert.-sek.-äthylestersäure verwandelt wird.

Wir betrachten unsere Versuche über die neue Verbindung noch keineswegs als abgeschlossen; vor allem muß die katalytische Hydrierung, die bis jetzt nur einmal versucht worden ist, eingehend studiert werden. Da eine Wasserstoffmenge aufgenommen wurde, die hinter der für die Formel eines Campher-enol-äthyläthers berechneten zurückblieb, ist die Vermutung nicht abzuweisen, daß als Verunreinigung der Tricyclol-äthyläther (IV) in Frage kommt. Das würde auch mit der Beobachtung eines zu niedrigen Wertes für die Molekularrefraktion übereinstimmen. Wir konnten zwar Bornyl-äthyläther, das zu erwartende Hydrierungsprodukt des Campher-enol-äthyläthers, aus dem Reaktionsgemisch herausarbeiten. Nebenbei waren jedoch auch saure Produkte mit Fettsäuregeruch und wahrscheinlich auch etwas Campher[1]) entstanden. Daß ungesättigte Äther unter Umständen bei der katalytischen Hydrierung Spaltung des Moleküls erleiden können, zeigen z. B. die Versuche von Lipp am Dicamphenyläther.[2])

Im Falle des Campher-enol-äthyläthers hat demnach die vorsichtige Aboxydation wertvollere Hilfe geleistet als die katalytische Hydrierung.

Wir haben neben der Fortsetzung unserer Versuche am Campher die Acetalisierung anderer Ketone mit Brückenring (Campherchinon gibt z. B. ein sehr interessantes Acetal) und das Studium ihrer Alkoholabspaltungsprodukte in Angriff genommen und behalten uns vor, zu gegebener Zeit über die Ergebnisse unserer Untersuchungen zu berichten.

Beschreibung der Versuche

1. Campher-diäthyl-acetal, $C_{14}H_{26}O_2$ (Formel II).

Die Ausgangsmaterialien zur Gewinnung des Campher-diäthylacetals: Japancampher, ortho-Ameisensäure-äthylester

[1]) Vgl. die Bildung von Cyclohexanon bei der katalytischen Hydrierung des Cyclo-hexenyl-methyläthers: Ber. **59**, 2492 (1926).

[2]) Dies. Journ. [2] **105**, 61 (1922).

(Kahlbaum) und Äthylalkohol wurden vor dem Zusammengeben destilliert, der Äthylalkohol über gebrannten Kalk. Im allgemeinen wurden die Acetalisierungsversuche in folgender Weise ausgeführt:

In einem Erlenmeyerkolben von etwa 400 ccm Inhalt wurden 30 g (1 Mol) Campher und 33 g ($1^1/_{10}$ Mol) ortho-Ameisensäure-äthylester in 46 g (5 Mol) absolutem Äthylalkohol gelöst und mit einem der weiter unten genannten Katalysatoren (vgl. Tabelle I) in bestimmter Menge versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde gegen Luftfeuchtigkeit durch einen Chlorcalciumverschluß geschützt und bei Zimmertemperatur (über andere Versuchsbedingungen vgl. Tabelle I) sich selbst überlassen. Bei den wirksamen Katalysatoren färbte sich das Gemisch im Laufe von etwa 12 Stunden rosa und im weiteren Verlauf der Reaktion dunkelviolett-rot. Nach etwa 7 Tagen hatte die Färbung ihre größte Intensität erreicht. Längeres Stehenlassen bewirkte Verblassen der Farbe und, wie in besonderen Versuchen festgestellt wurde (Tabelle II), Verringerung der Ausbeute. Daher schritten wir im allgemeinen nach 7 Tagen zur Aufarbeitung der einzelnen Proben.

Wir machten in allen Fällen zunächst das Reaktionsprodukt mit frisch bereitetem Natriumäthylat schwach alkalisch, destillierten unter gewöhnlichem Druck das Lösungsmittel und den Ameisensäure-äthylester ab und fraktionierten dann im Vakuum. Das Ergebnis war folgendes:

Fraktion I: 52—80° bei 760 mm,
Fraktion II: 46—80° bei 11,5 mm
(unveränderter ortho-Ameisensäure-äthylester und wenig Campher),
Fraktion III: 80—92° (11,5 mm), breiartige Masse, bestehend aus viel Campher und wenig ortho-Ameisensäure-äthylester,
Fraktion IV: 93—103° (11,5 mm), wasserhelles Öl, bestehend aus wenig Campher und viel Campheracetal.

Die einzelnen Fraktionen wurden sorgfältig durchdestilliert, III und IV nach Ausfrieren des Camphers in Kältemischung. Hierbei zeigte sich, daß eine Fraktion, in der sich die Verbindung von Arbusow vom $Sdp._{15\,mm}$ 82—83° befinden sollte, unter gewöhnlichem Druck von 145—208° sott und aus Campher und ortho-Ameisensäure-äthylester bestand. Aus Fraktion III und IV wurde schließlich reines Campheracetal

vom Sdp.$_{11,5\,mm}$ 102—103° erhalten. Die besten Ausbeuten (mit Schwefelsäure als Katalysator) an reinem Acetal lagen zwischen 25 und 30%.

0,1603 g, 0,1554 g, 0,1197 g gaben 0,4352 g, 0,4232 g, 0,3254 g CO_2 und 0,1658 g, 0,1614 g, 0,1236 g H_2O.

$C_{14}H_{26}O_2$ (M.-G. 226,21): gef. für C: (74,27) −0,23; 0,0; −0,13%
gef. für H: (11,59) −0,02; +0,03; −0,04 „

Nachstehende Tabelle (I) gibt einen Überblick über die Ergebnisse bei Anwendung verschiedener Katalysatoren und verschiedener anderer Reaktionsbedingungen. Die unter „Ausbeute“ angegebenen Zahlen geben die Gewichtsmengen an, die bei der ersten rohen Fraktionierung erhalten wurden, abgesehen von den Zahlen in Spalte 8, die die Gewichtsmengen des abfiltrierten Camphers darstellen. Bei Versuch 4 und 5 wurde mit alkoholischem Ammoniak neutralisiert. Die Aufarbeitung von Versuch 6 geschah abweichend von der oben beschriebenen allgemeinen Methode. Da er ohne Erfolg war, soll auf ihn nicht näher eingegangen werden.

In der Tabelle II (S. 247) sind Versuche zusammengestellt, die mit Schwefelsäure als Katalysator ausgeführt wurden (0,1 g auf 30 g Campher) und den Einfluß der Reaktionsdauer auf die Ausbeute an Acetal zeigen sollen („Ausbeute“ in dem gleichen Sinne wie in Tabelle I).

Der nach Reinigung durch Wasserdampfdestillation zurückgewonnene Campher zeigte in alkoholischer Lösung bei gleicher Konzentration $[\alpha]_D^{16°} = +45{,}71°$ gegen $[\alpha]_D^{16°} = +46{,}00°$ vor Ausführung der Acetalisierung.

Bestimmung des Mol.-Gew. von Campher-diäthyl-acetal nach der kryoskopischen Methode:

0,5703 g und 0,7285 g Substanz in 15,77 g Benzol bewirkten eine Depression $\Delta t = 0{,}827°$ und 1,050°;

Mol.-Gew. ber. 226,21, gef. 218,6 und 220;

$d_4^{12,3} = 0{,}9530$; $n_D^{11,4} = 1{,}4638$; daraus $n_D^{12,3} = 1{,}4634$.[1])

MR_D gef. 65,43, ber. für $C_{14}H_{26}O_2$ 65,73; $E_D = -0{,}30$; $E\Sigma_D = -0{,}13$.

$[\alpha]_D^{12} = +21{,}32°$; $+21{,}36°$ (Mittel: 21,34°).

Campher-diäthyl-acetal ist ein wasserhelles Öl mit schwachem Geruch nach Cedernholz. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und zersetzt sich bei etwa 200° unter gewöhnlichem

[1]) Unter Benutzung des Faktors 0,00045 für 1° Temperaturänderung; vgl. Roth-Eisenlohr, Refraktometr. Hilfsbuch S. 76.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nr.	Katalysator		Äußere Reaktionsbedingungen	Reaktionsdauer in Stunden	Ausbeute			
	Art	Menge in g			Frakt. I in g	Frakt. II in g	Frakt. III in g	Frakt. IV in g
1	H_2SO_4	0,1	Zimmertemperatur	7 × 24	47	18,5	5	18,5
2	HCl	0,025	„	11 × 24	63		15	10,6
3	HCOOH	0,25	„	21 × 24	51,5	19,3	27	—
4	NH_4Cl	1	Zweimal je 12 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt	10 × 24	63		25	—
5	NH_4Cl	1	In Abständen 40 Stdn. mit ultraviolettem Licht bestrahlt	10 × 24	49,5	26	25	—
6	$FeCl_3$	1	30 Stdn. bestrahlt	23 × 24	62	3	25	—
7	$C_5H_5N.HCl$	0,2	Zimmertemperatur	22 × 24	44	27	28	—
8	$(C_2H_5)_2.NH$	0,25	„	21 × 24	46	27,5	26	—

Tabelle II

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr.	Temperatur	Reaktionsdauer in Stunden	Ausbeute				Rohacetal in %
			Fraktion I in g	Fraktion II in g	Fraktion III (Campher) in g	Fraktion IV in g	
1	Zimmertemperatur	4 × 24	32	18,5	19,5	10,5	23,5
2	„	7 × 24	49	18	12	18,5	41,5
3	„	14 × 24	—	—	—	—	26

Druck. Durch kurze Behandlung mit Alkali wird es nicht verändert. Verdünnte Schwefelsäure bewirkt sofort Spaltung unter Abscheidung von Campher, der als Semicarbazon identifiziert worden ist. Brom wirkt lebhaft unter Bromwasserstoffentwicklung auf Campher-diäthyl-acetal ein und gibt α-Bromcampher. Arbeitet man bei Gegenwart von Trimethylamin als bromwasserstoffbindendem Agens, so entsteht ein bromhaltiger flüssiger Körper, der bei 125—133° (15 mm) siedet und dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Durch metallisches Kalium und Natrium sowie durch Natriumäthylat wird das Campher-diäthyl-acetal nicht merklich verändert. Nach zweistündigem Erhitzen mit Kalium auf 170—180° betrug z. B. der Brechungsindex des mit ganz geringem Vorlauf bei 99—103,5° (12 mm) übergehenden wasserhellen Öles

$n_D^{12} = 1{,}46362$ gegenüber $n_D^{12} = 1{,}46353$ (aus obigem Wert für 11,4° ber.)

des reinen Körpers. Das gleiche Ergebnis hatte ein Versuch, bei dem Campher-diäthyl-acetal mit Natriumäthylat eine Stunde auf 190° erhitzt wurde: es trat keine Änderung des Siedepunktes und des Brechungsindex ein.

Eine Veränderung des Campher-diäthyl-acetals bewirkte die Anwendung von Acetylchlorid und Pyridin. Das Reaktionsprodukt bestand jedoch aus Campher, der als Semicarbazon identifiziert wurde. Erst Behandlung mit einer Mischung von Pyridin und Phosphorpentoxyd erzwang Alkoholabspaltung und führte zum

2. Campher-enol-äthyläther, $C_{12}H_{20}O$ (Formel V)

Die Versuche zur Darstellung dieses Körpers wurden allgemein nach der folgenden Methode ausgeführt: Zu frisch über Ätzkali destilliertem Pyridin wurde eine bestimmte Menge (vgl. Tabelle III) Phosphorpentoxyd (Merck) gegeben und die Mischung durch Schütteln in einen homogenen Brei verwandelt. Dann wurde das Campher-diäthyl-acetal zugesetzt, in den Versuchen 1—3 bei gewöhnlicher Temperatur, später bei erhöhter. Bei Versuch 4 und 5 wurde außerdem der Phosphor-pentoxydbrei portionsweise zu dem in Pyridin gelösten Acetal gegeben. Nach dem Erwärmen wurde vom glasigen, braunroten Bodensatz

abgegossen, mit Äther verdünnt und auf Eis gegossen. Nach dem Waschen mit Wasser wurde die ätherische Lösung mit Natriumsulfat und Pottasche getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Pyridin wurde durch sorgfältige Vakuumdestillation (Claisenkolben mit Perlenfüllung) vom Reaktionsprodukt getrennt. Tabelle III gibt einen Überblick über die Versuche.

Tabelle III

2	3	4	5	6
Acetal : P_2O_5 : Pyridin	Temp.	Dauer des Versuchs	Ausbeute	Bemerkungen
1 : 1 : 2 5,1 g : 3,2 g : 3,6 g	100°	2 Stdn.	a) 75—85° (12 mm) b) 85—100° „	1/3 der Gesamtausbeute 2/3 „ „
1 : 1, 5 : 3 8,3 g : 7,8 g : 8,7 g	90° 110° 130°	1/2 Std. 1/2 „ 2 1/2 „	a) 75—85° (12 mm) b) 85—95° „	2/3 der Gesamtausbeute 1/3 „ „ Die Hauptmenge von a) ging bei der 2. Frakt. von 73—75° (12 mm) über
1 : 1, 5 : 3 10 g : 9,4 g : 10,5 g	115° 130°	1 1/4 Std. 2 3/4 „		Die Hauptmenge ging nach 2 maligem Frakt. im Vak. bei 73—74,5° (12 mm) über; kleiner Nachlauf von 76—86°
1 : 2 : 4 15 g : 19 g : 21 g	95— 130°	6 Stdn.	a) 72,5—94° (12 mm) 13 g	daraus 7,7 g vom Sdp. 73,5—75,5° (12 mm) und 2,6 g vom Sdp. 76—92° (12 mm)
1 : 2, 5 : 5 13 g : 20,5 g : 22,2 g	100— 130°	5 1/2 Std.	a) 72—75° (12 mm) 7,5 g b) 76—75° (12 mm) 1,0 g	daraus 5 g vom Sdp. 73,9 bis 74,8° (12 mm)
1 : 3 : 6 15 g : 28 g : 41 g	110° 130°	2 Stdn. 5 „	a) 73—77° (12 mm) 10,2 g b) 78—90° (12 mm) 2 g	aus a) 6,8 g vom Sdp. 73,9—75,1° (12 mm) und 1,8 g vom Sdp. 75,2 bis 77° (12 mm)
6,8 g Alkohol-abspaltungs-prod. aus Vers. 5 1 Mol P_2O_5 2 „ Pyridin	130°	5 Stdn.		Hauptmenge: 73,9—75° (12 mm)
1 : 2 : 4	110— 130°	6 Stdn.	Aufarbeitung unter N-Atmosphäre und Feuchtigkeitsausschluß Hauptmenge: 73,7—74,6° (11 mm)	

Tabelle IV

1	2	3	4	5	6	7
Material aus Versuch	Substanz in g	CO_2 in g	H_2O in g	% C gef.	% H gef.	Bemerkungen
2 a	0,0862	0,2488	0,0878	78,72	11,40	1 Tag nach d. Herstell.
	0,1167	0,3352	0,1156	78,34	11,09	2 Tage „ „ „
	0,2136	0,5817	0,2037	74,27	10,67	3 „ „ „ „
	0,1833	0,4922	0,1734	73,23	10,95	4 „ „ „ „
3	0,2000	0,5695	0,1987	77,66	11,12	
4	0,2190	0,6270	0,2152	78,08	11,00	
	0,1025	0,2945	0,1025	78,36	11,19	
5	0,2100	0,5964	0,2050	77,46	10,93	
	0,1341	0,3809	0,1317	77,47	10,99	
5 a	0,1637	0,4650	0,1641	77,47	11,22	
6	0,2010	0,5935	—	80,53	—	18 St. nach d. Herstell.
	0,2014	0,5655	0,2043	76,60	11,35	36 „ „ „ „

Der theoretische Wert für C in $C_{12}H_{20}O$: 79,93% ist im Gegensatz zum Wert für H (11,19%) nur einmal (Fall 6) überschritten worden. Die Verbindung ist außerordentlich sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich, und eine Veränderung durch Sauerstoff- oder Wasseraufnahme beeinflußt natürlich den C-Wert bedeutend stärker als den H-Wert. Bei direkter Anwendung von Sauerstoff bei der Elementaranalyse verbrannte die Substanz explosionsartig. Die Verbrennung wurde daher stets im Luftstrom begonnen und mit Sauerstoff zu Ende geführt.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,4193 g Subst. aus Versuch 2 in 14,34 g Benzol gaben $\Delta t = 0{,}835°$.
Mol.-Gew.: gef. 175,1, ber. 180,16

$d_4^{19,8} = 0{,}9356$; $n_D^{19,3} = 1{,}46795$; $n_D^{19,7} = 1{,}46776$; daraus $MR_D = 53{,}52$; MR_D ber. für $C_{12}H_{20}O^{\alpha}|^{=} = 54{,}39$; $E_D = -0{,}87$.

Nach kurzem Schütteln von 1,5 g Campher-enol-äthyläther mit verdünnter Schwefelsäure schied sich ein weißes, campherartiges Produkt aus, das nach Aufnehmen in Äther, Trocknen der Lösung und Verdunsten des Lösungsmittels 1,2 g wog. Es wurde in der üblichen Weise mit Semicarbazid behandelt und gab ein Semicarbazon vom Zers.-P. 240—242° (Thiele).

d-Camphersemicarbazon, das gleichzeitig auf seinen Zersetzungspunkt untersucht wurde, zeigte ebenfalls den Zers.-P. 240–242°. Bei einem Versuch, Bromwasserstoff in Eisessiglösung an den Enoläther anzulagern, wurde ebenfalls nahezu quantitativ Campher erhalten, der schon als Rohprodukt völlig halogenfrei war.

3. Oxydation des Campher-enol-äthyläthers: Campher-tert.-sek.-äthylestersäure, $C_{12}H_{20}O_4$ (Formel VI)

3,7 g Enoläther ($Sdp._{12\,mm}$ 73,9—74,8°) wurden in toluolfreiem Benzol gelöst und mit einer Lösung von 7 g $KMnO_4$ in 180 ccm Wasser 8 Tage bei Zimmertemperatur geschüttelt. Dann wurden die beiden Schichten getrennt und der Überschuß an $KMnO_4$ (die angewandte Menge war auf 4 Atome + 0,8 g Sauerstoff berechnet) mit Alkohol zerstört. Zur Isolierung der neutralen Bestandteile wurde die wäßrige Lösung nach Abfiltrieren vom Braunstein mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und diese ätherischen Auszüge mit der Benzollösung vereinigt. Aus diesen Lösungen wurden 0,6 g Campher herausgearbeitet und als Semicarbazon identifiziert. Diese 0,6 g Campher entsprachen 0,7 g Enoläther, der also der Hydrolyse anheimgefallen war. Man darf aber sicher annehmen, daß eine größere Menge Campher-enol-äthyläther in Campher verwandelt worden ist, da beim Herausarbeiten so kleiner Mengen Campher die Verluste infolge seiner Flüchtigkeit verhältnismäßig groß sind und die Semicarbazonbildung nicht quantitativ verläuft.

Die wäßrige Schicht enthielt die sauren Bestandteile in Form von Kaliumsalzen. Sie wurde auf ein kleines Volumen eingeengt und mit Salzsäure angesäuert. Es schied sich eine ölige, dunkelgefärbte Masse ab, die nach Fettsäuren roch. Um solche Produkte eines weitgegangenen Abbaus zu entfernen, wurde das Reaktionsprodukt einer etwa viertelstündigen Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat besaß saure Reaktion und typischen Fettsäuregeruch. Aus dem Destillationsrückstand wurden etwa 2,5 g einer weißen krystallinen Substanz gewonnen, die bei 0,3 mm von 155—156° sott und in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich war. Durch

Umkrystallisieren aus Petroläther wurde sie in Form schöner Täfelchen vom Schmp. 53—55° erhalten.

0,1460 g gaben 0,3370 g CO_2 und 0,1200 g H_2O.

$C_{12}H_{20}O_4$ (228,18): gef. für C (63,11) −0,21 %
gef. für H (8,84) +0,35 „

0,1206 g Substanz verbrauchten 4,2 ccm Natronlauge (5,1537 g NaOH im Liter) bei Anwendung von Phenolphthalein als Indicator, also 0,02164 g NaOH gegenüber 0,02115 g NaOH berechnet unter der Annahme des Vorliegens einer einbasischen Säure. Aus dieser neutralen Lösung wurde durch Zugabe von $AgNO_3$ ein Silbersalz gewonnen, das nach Waschen und Trocknen auf seinen Silbergehalt untersucht wurde:

0,1094 g gaben 0,0349 g Ag.

$C_{12}H_{19}O_4Ag$ (335,03): gef. für Ag (32,20) −0,30 %

Hiernach handelte es sich bei dem Oxydationsprodukt um eine Estersäure, und zwar nach dem Schmp. von 53—55° um die von Brühl[1]) als Allo-äthylester der Camphersäure beschriebene Verbindung, für die er den Schmp. 57° angibt. Um die Verbindung noch näher zu charakterisieren, wurde sie mit Acetylchlorid behandelt, wobei sie quantitativ in Camphersäureanhydrid vom Schmp. 223,5—224,5° (korr.) überging. Dieses wurde analysiert:

0,1213 g gaben 0,2930 g CO_2 und 0,0849 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O_3$ (182,11): gef. für C (65,90) −0,08 %
gef. für H (7,75) +0,08 „

Es sind also bei der Oxydation der 3,7 g Campher-enol-äthyläther mit wäßriger $KMnO_4$-Lösung entstanden:

0,6 g Campher, die 0,7 g Enoläther entsprechen
2,5 g Estersäure, die 1,97 g „ „
2,67 g

Die geringe Menge niederer Abbauprodukte ist dem Gewichte nach nicht bestimmt worden, die Menge gebildeten Camphers hingegen ist, wie schon oben bemerkt, sicher höher als festgestellt werden konnte. Wenn man dies berücksichtigt, so kann man sagen, daß etwa 1 g (= 27 %) Enoläther verseift

[1]) Ber. 25, 1802 (1892).

und 2 g (= 54%) Enoläther in Estersäure verwandelt worden sind, das Präparat also zu mindestens 80% aus Campher-enol-äthyläther der Formel V bestanden haben muß. 3,5 g Campher-diäthyl-acetal in gleicher Weise wie der Enoläther mit Kaliumpermanganatlösung behandelt, gaben keinen Campher und keine Estersäure, sondern 3,1 g unverändertes Acetal vom $Sdp._{10\,mm}$ 102,5—105°.

Aus dem Campher-enol-äthyläther kann man auch durch Oxydation mit Luftsauerstoff Campher und Estersäure erhalten, wie folgender Versuch zeigt:

Nachdem eine Probe Campher-enol-äthyläther etwa 4 Tage in offener Schale unter einer Glasglocke über $CaCl_2$ gestanden hatte, zeigte sich, daß in der Glocke Unterdruck herrschte. Es wurde daraufhin in Abständen von 4 Tagen frische Luft in die Glocke eingelassen. Nach etwa 11 Tagen begann Krystallabscheidung. Nach 80 Tagen wurde das halbfeste Gemisch, dessen Gewicht 5,5 g betrug, in Alkohol gelöst, mit konzentrierter Pottaschelösung gründlich durchgeschüttelt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Aus dem Destillat konnten mit Hilfe von Semicarbazid 3 g Semicarbazon gewonnen werden; Zers.-P. 236—237°.

Diese Verbindung war demnach Camphersemicarbazon. Neben Campher haben wir aus dem Destillat der Wasserdampfdestillation in geringen Mengen ein indifferentes Öl gewinnen können, dessen Untersuchung noch aussteht.

Aus der Carbonatlösung, dem Rückstand der Wasserdampfdestillation, wurde nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ein saurer Körper gewonnen, der bei 0,45 mm Druck zwischen 145—155° überging. Da er nicht erstarrte und die geringe Menge von 1,5 g zu einer sorgfältigen Fraktionierung nicht ausreichte, wurde er mit Acetylchlorid behandelt. Es entstand, wie oben für die Campher-tert.-sek.-estersäure beschrieben, Camphersäureanhydrid vom Schmp. 223,5—223,8°. Eine Mischprobe mit Camphersäureanhydrid aus auf andere Weise als Vergleichsprobe hergestellter Estersäure schmolz bei 223,8—224°, während das unvermischte Camphersäureanhydrid aus dieser letzteren Estersäure bei 223,8—224,2° schmolz. Demnach war durch den Luftsauerstoff ebenfalls eine Oxydation des Campher-enol-äthyläthers zu

Campher-tert.-sek.-äthylestersäure erfolgt. Die Rückbildung des Camphers führen wir auf Spuren von Feuchtigkeit zurück, die bei der Art der Behandlung (Nichttrocknen der zugeführten Luft, Stehenlassen über Chlorcalcium) nicht peinlich genug ausgeschlossen worden sind.

4. Katalytische Hydrierung des Campher-enol-äthyläthers

Zweimal sorgfältig destillierter, frisch dargestellter Campher-enol-äthyläther vom Sdp.$_{8\,mm}$ 69,2—72,2° wurde in Menge von 6 g etwa 15 Stunden nach seiner Gewinnung in 100 ccm absolutem Äther gelöst und mit etwa 1,2 g Platinmohr[1]) in eine doppelwandige Schüttelflasche gegeben, die durch Wasser gekühlt wurde. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte anfangs sehr schnell, später langsamer und kam nach 4 Stunden zum Stillstand. Verbraucht wurden 0,0497 g Wasserstoff, also rund 74 % der für Aufnahme von H_2 auf $C_{12}H_{20}O$ berechneten Menge von 0,067 g H_2.

Um etwa unveränderten Campher-enol-äthyläther zu entfernen, wurde die ätherische Lösung kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und dann über Pottasche getrocknet. Aus dem Ätherrückstand wurde die Hauptmenge des Camphers als Semicarbazon entfernt. Zers.-P. 236°.

1,923 mg gaben 0,343 ccm N bei 17° und 735 mm.

$C_{11}H_{19}ON_3$ (209,18): gef. für N (20,09) +0,22 %

Das verbleibende Produkt, ein nach Bornyläthyläther riechendes Öl vom Sdp.$_{752,5\,mm}$ 201—203° im Gewicht von etwa 3 g, wurde zur völligen Entfernung des Camphers sowie saurer Verunreinigungen in Xylollösung mit metallischem Natrium gekocht, nach dem Verdünnen mit viel absolutem Äther vom Niederschlag (Camphernatrium, Borneolnatrium usw.) und unverbrauchten Natrium getrennt und nach dem Verjagen des Lösungsmittels einer sorgfältigen Vakuumdestillation (mit Widmer-Kolonne) unterworfen. Die Hauptfraktion sott bei 73 – 74° (10 mm).

---

[1]) Feulgen, Ber. 54, 360 (1921).

0,1477 g gaben 0,4268 g CO_2 und 0,1611 g H_2O.

$C_{12}H_{22}O$ (182,18): gef. für C (79,04) −0,23 %
gef. für H (12,18) +0,03 „

Es handelt sich demnach um Bornyl-äthyläther (dem natürlich der isomere Iso-bornyl-äthyläther, der ungefähr gleiche physikalische Konstanten besitzt, beigemischt sein kann).

Die Aufarbeitung des Niederschlages, bestehend aus Natrium und Natriumverbindungen, ergab neben Campher Borneol, das bei dieser Reinigungsmethode aus Campher entsteht, sowie etwa 0,6 g saure Produkte, die zu kleinen Nädelchen erstarrten, aber noch nicht identifiziert werden konnten.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig

Über Amino-7-derivate des Benzotriazols und Benzimidazols

Von

Hans Lindemann und **Hans Krause**

(Eingegangen am 20. Januar 1927)

Das Amino-1-carbazol und seine Halogenderivate zeigen keinerlei Neigung zu ortho-Kondensationen.[1]) Obwohl diese Verbindungen o-Diamine sind, bilden sie mit salpetriger Säure keine Benzotriazol-, mit Acetanhydrid keine Benzimidazolderivate. Ob dieses Unvermögen eine Besonderheit ist, die mit den energetischen Verhältnissen des Carbazolmoleküls zusammenhängt, oder ob entsprechend gebaute Amine anderer kondensierter Systeme die gleiche Eigenschaft aufweisen — diese Frage sollte in der vorliegenden Arbeit geprüft werden. Wir zogen vier Amine in den Kreis unserer Untersuchung: die Amino-7-benzotriazol-carbonsäure-5 (I, $x = NH_2$), die Amino-7-methyl-2-benzimidazol-carbonsäure-5 (II, $x = NH_2$), das Amino-7-methyl-5-benzotriazol (V, $x = NH_2$) und das Amino-7-dimethyl-2,5-benzimidazol (VI, $x = NH_2$).

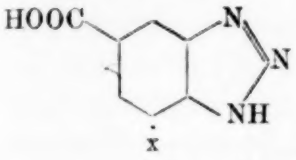
Die den Aminen I und II ($x = NH_2$) entsprechenden Nitroverbindungen konnten aus der Diamino-3,4-nitro-5-benzoesäure[2]) erhalten werden.[3]) Diese Säure gibt mit Natriumnitrit

[1]) Ber. 58, 2371 (1925).

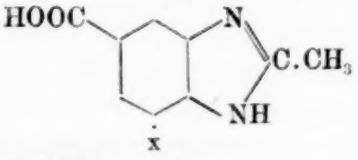
[2]) Ann. Chem. 128, 173 (1863).

[3]) Ein Versuch, die dem Amin I ($x=NH_2$) entsprechende Nitroverbindung durch Nitrieren der schon von Zincke [Ann. Chem. 217, 336 (1896)] beschriebenen Benzotriazol-carbonsäure-5 zu bereiten, scheiterte an der ungemein großen Resistenz dieser Verbindung gegen nitrierende Mittel; sie wird selbst von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen und läßt sich aus konzentrierter Säure umkrystallisieren.

glatt die Nitro-7-benzotriazol-carbonsäure-5 (I, x = NO_2); mit Acetanhydrid liefert sie ein Monoacetylderivat, das schon beim Erhitzen oder beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure in die Nitro-7-methyl-2-benzimidazol-carbonsäure-5 (II, x = NO_2) übergeht. Die beiden bicyclischen Nitroderivate lassen sich mit Zinn (bzw. Zinnchlorür) und Salzsäure zu den entsprechenden Aminen (I und II, x = NH_2) reduzieren.



I. (x = NO_2 bzw. NH_2)



II.

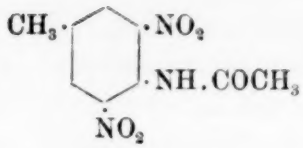
Als Ausgangsmaterial für die Bereitung der methylhaltigen Amine V und VI (x = NH_2) diente das schon von Beilstein und Kuhlberg[1]) bereitete Dinitroderivat (III) des p-Acettoluids. Es wird durch partielle Reduktion seines Verseifungsproduktes mit Natriumsulfid in das Diamino-3,4-nitro-5-toluol (IV) umgewandelt. Dieser Stoff wird durch salpetrige Säure glatt in das Nitro-7-methyl-5-benzotriazol (V, x = NO_2), durch Acetanhydrid und konzentrierte Schwefelsäure in das bereits von Bankiewicz[2]) beschriebene Nitro-7-dimethyl-2,5-benzimidazol (VI, x = NO_2) übergeführt. Durch Reduktion mit Zinnchlorür–Salzsäure wird das Nitrotriazolderivat leicht in das zugehörige Amin (V, x = NH_2) umgewandelt; das Aminobenzimidazolderivat VI (x = NH_2)[2]) erhält man am einfachsten mit dem gleichen Reduktionsmittel unmittelbar aus der Dinitroverbindung III[3]); in guter Ausbeute ist es auch auf einem kleinen Umweg zugänglich: das Diamino-3,4-nitro-5-toluol (IV) läßt sich mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung zum Triamino-3,4,5-toluol reduzieren; die Triacetylverbindung dieses Triamins liefert beim Abrauchen mit starker Salzsäure das Hydrochlorid des Amino-7-dimethyl-2,5-benzimidazols (VI, x = NH_2) in guter Ausbeute.

---

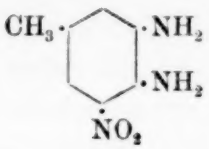
[1]) Ann. Chem. Pharm. **158**, 341 (1871); vgl. Ann. Chem. **217**, 187 (1883) und Ber. **19**, 717 (1886).

[2]) Ber. **21**, 2042 (1888).

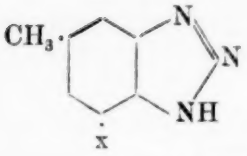
[3]) Das von Niementowski [Ber. **19**, 717 (1886)] angegebene Verfahren läßt sich wesentlich vereinfachen; vgl. im Versuchsteil.

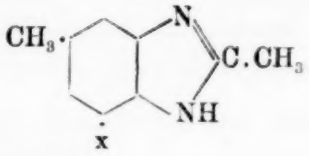


III.



IV.





V. (x = NO_2 bzw. NH_2) VI.

Die so gewonnenen vier primären Amine entsprechen in der Stellung der Amino- zur Iminogruppe durchaus der Situation im Molekül des Amino-1-carbazols. Sie wurden hinsichtlich ihrer Neigung, bei der Einwirkung von salpetriger Säure oder Essigsäureanhydrid zwischen jenen beiden Gruppen einen Fünfring zu schließen, einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

Die Aminosäuren I und II (x = NH_2) liefern mit Acetanhydrid leicht die zugehörigen Monoacetylverbindungen. Die Amine V und VI (x = NH_2) dagegen bilden mit dem gleichen Agens zunächst Diacetylderivate. In diesen ist der zweite, am Kernstickstoff haftende Säurerest sehr locker gebunden. Er wird z. B. beim Diacetat des Benzimidazolderivates VI (x = NH_2)[1] schon durch verdünnte Essigsäure bei Zimmertemperatur abgespalten; dabei entsteht das Dimethyl-2,5-acetylamino-7-benzimidazol (VI, x = $NHCOCH_3$). Umgekehrt ist das Diacetylderivat des Benzotriazols V (x = NH_2) gegen Säuren recht beständig; es verliert aber den am Ringstickstoff haftenden Acetylrest leicht beim Behandeln mit Ammoniak.

Die Acetylverbindungen der vier Amine zeigen keine Neigung zu intramolekularer Wasserabspaltung. Sie werden durch konzentrierte Schwefelsäure oder andere Wasser entziehende Mittel entweder gar nicht verändert oder verseift;

[1]) In der von Bankiewicz [Ber. 19, 720 (1886)] aus dem Diaminoacettoluid mit Acetylchlorid erhaltenen Verbindung vom Schmp. 166° dürfte das Diacetat des Amino-7-dimethyl-2,5-benzimidazols (Schmp. 168°) vorgelegen haben; die von ihm angegebene N-Bestimmung (N = 17,39) stimmt gut mit dem theoretischen Wert für jene Verbindung (N = 17,14) überein.

auch Kochen mit Eisessig–Salzsäure — ein bewährtes Mittel zur Bildung von Benzimidazolderivaten — läßt sie unberührt. Beim Erhitzen auf hohe Temperaturen ist gleichfalls Übergang in Anhydroverbindungen nicht festzustellen. Die Acetylverbindungen entsprechen also in ihrem Verhalten hier völlig dem Acetylamino-1-carbazol und seinen Derivaten.

Das Gleiche gilt bezüglich des Verhaltens der Amine gegenüber salpetriger Säure. Trägt man in ihre sauren Lösungen Natriumnitrit ein, so erhält man in der Kälte klare Diazoniumlösungen; sie geben beim Erwärmen Stickstoff ab, einige zersetzen sich beim längeren Stehen — aber sie scheiden auch nach mehreren Stunden keine Benzotriazolderivate ab, die man sonst aus o-Diaminen — auch aus primär-sekundären — mit salpetriger Säure momentan erhält. Daß in den Lösungen tatsächlich Diazoniumsalze vorliegen, beweist ihre Fähigkeit, mit Aminen und Phenolen zu kuppeln; einzelne der so zu gewinnenden Azofarbstoffe wurden isoliert.

Alle untersuchten Amine sind also in ihrem Verhalten dem Amino-1-carbazol durchaus an die Seite zu stellen; sie sind zur Angliederung von Fünfringen unter Beteiligung der Stickstoffatome 1 und 7 nicht befähigt. Dieses Resultat steht in bestem Einklang mit Ergebnissen, die kürzlich v. Auwers und Frese[1]) an Amino-7-derivaten des Indazols und Benzimidazols erhielten; auch diese Autoren beobachteten in keinem Falle die Bildung der tricyclischen Systeme.

Beschreibung der Versuche

Diamino-3,4-nitro-5-benzoesäure

Die Säure ist bereits von Beilstein und Kellner[2]) aus der „Chrysanissäure“ erhalten worden. Wir gewannen sie aus dem Dinitroderivat der p-Chlor-benzoesäure in einer Operation: Dinitro-3,5-chlor-4-benzoesäure wird mit überschüssigem, wäßrigem Ammoniak erhitzt. Die Säure löst sich zunächst auf, nach einigem Erhitzen aber scheidet sich das Ammoniumsalz der Dinitro-3,5-amino-4-benzoesäure (Chrysanissäure) in gelben

[1]) Ber. **59**, 539 (1926).
[2]) Ann. Chem. **128**, 173 (1863).

Nadeln aus. Unter fortwährendem Erwärmen und gelegentlichem Zusatz von etwas Ammoniak leitet man nun etwa 1 Stde. Schwefelwasserstoff in die Suspension ein. Dabei entsteht eine dunkelrot gefärbte Lösung. Diese wird heiß von dem ausgeschiedenen Schwefel getrennt; aus dem Filtrat scheidet sich bei mehrstündigem Stehen in dunkelrot bis braun gefärbten Nadeln das Ammonsalz der Nitrodiaminosäure aus. Durch Auflösen in heißer verdünnter Salzsäure wird es in das Hydrochlorid übergeführt, das beim Erkalten leicht wieder auskrystallisiert. Durch Wasser wird dieses Salz infolge hydrolytischer Spaltung sofort rot. Auch durch wäßrige Natriumacetatlösung wird es leicht in die freie Diaminosäure übergeführt. Sie ist rot gefärbt, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol oder Eisessig. Aus viel Nitrobenzol läßt sie sich umkrystallisieren. In Alkali löst sie sich leicht auf, in Ammoniak in der Wärme ebenfalls. Sie schmilzt bei 276°, nachdem sie sich unter teilweisem Sublimieren bei etwa 236° gelb färbt.

0,1190 g gaben 0,1883 g CO_2 und 0,0389 g H_2O.
0,1900 g „ 16,5 ccm N bei 19° und 762 mm.

Berechnet für $C_7H_7O_4N_3$:		Gefunden:
C	42,64	43,17 %
H	3,55	3,74 „
N	21,30	21,40 „

Das Hydrochlorid enthält nur 1 Molekül HCl:

0,1162 g gaben 0,0687 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_8O_4N_3Cl$:		Gefunden:
Cl	15,10	14,63 %

Mit salpetriger Säure liefert die Nitrodiaminoverbindung das weiter unten beschriebene Benzotriazolderivat.

Monoacetylverbindung.[1]) Das salzsaure Salz wird mit einem geringen Überschuß an Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat bis zur Lösung erwärmt. Dann verdünnt man mit Wasser und löst den gebildeten Niederschlag durch Erwärmen auf dem Wasserbade wieder auf; beim Abkühlen krystallisieren lange gelbe Nadeln der Acetylverbindung aus. Sie sind löslich in Eisessig, heißem Alkohol oder

[1]) Es ist nicht festgestellt worden, an welcher der beiden NH_2-Gruppen der Acetylrest steht.

siedendem Nitrobenzol, schwer löslich in Benzin oder Benzol. Allmählich erhitzt, färben sie sich bei 270° grau und schmelzen dann bei 305°. Taucht man aber das Schmelzröhrchen in einen vorgeheizten Apparat, so schmelzen sie scharf bei 270°. Diese Beobachtung ist durch den Übergang der Acetylverbindung in das Nitrobenzimidazol zu erklären. Die Krystalle der Acetylverbindung enthalten Eisessig, den sie erst bei 130° völlig verlieren. Zur Analyse wurde bei dieser Temperatur getrocknet.

0,1076 g gaben 0,1773 g CO_2 und 0,0385 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_9O_5N_3$:		Gefunden:
C	45,19	44,95 %
H	3,77	4,00 „

Nitro-7-methyl-2-benzimidazol-carbonsäure-5

Man erhitzt das salzsaure Salz der Diamino-3,4-nitro-5-benzoesäure oder ihre vorstehend beschriebene Acetylverbindung einige Minuten mit Acetanhydrid und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, verdünnt vorsichtig mit Wasser, bis sich der anfänglich entstandene Niederschlag gerade gelöst hat, stumpft die Säure mit Ammoniak ab und fällt mit Natriumacetatlösung das freie Nitrobenzimidazol. Der Stoff ist in Benzin, Benzol und Alkohol schwer löslich, etwas leichter in Wasser. Aus Nitrobenzol läßt er sich umkrystallisieren; farblose große Blättchen vom Schmp. 305°.

0,1027 g gaben 0,1852 g CO_2 und 0,0322 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_7O_4N_3$:		Gefunden:
C	48,87	49,19 %
H	3,17	3,58 „

Amino-7-methyl-2-benzimidazol-carbonsäure-5

2 g des Nitrobenzimidazols werden mit etwa 10 ccm konzentrierter Salzsäure und 5 ccm Eisessig sowie 10 g Zinn gekocht, bis eine klare Lösung entstanden ist. Nach dem Erkalten fällt bei längerem Stehen das salzsaure Salz des Aminobenzimidazols als feiner pulveriger Niederschlag aus. Es wird abfiltriert und mit mäßig konzentrierter Salzsäure ausgewaschen. Ausbeute 1,5 g. Etwa dieselbe Menge liefert die Reduktion des Nitrobenzimidazols mit Zinnchlorür in

konzentrierter Salzsäure; sie geht unter starker Wärmebildung vor sich. Das salzsaure Salz ist in Wasser, Alkohol und Eisessig leicht löslich. Aus der wäßrigen Lösung des Hydrochlorids scheidet sich auf Zusatz von wäßriger Natriumacetatlösung das freie Amin aus. Zur Entfernung einer geringen Verunreinigung an Zinnhydroxyd krystallisiert man aus heißem Wasser um. Aus der schwach bläulichrot gefärbten Lösung fällt das Amin in feinen weißen Nadeln. Auch mittels Ammoniak läßt es sich leicht vom Zinn befreien. Man löst die Substanz in wenig Ammoniak, kocht auf und filtriert vom Zinnhydroxyd ab. Aus dem Filtrat erhält man durch Ansäuern mit Essigsäure das freie Amin vom Schmp. 310°. Es ist in Benzol, Eisessig und Nitrobenzol schwer löslich, leichter in heißem Alkohol oder kochendem Wasser.

0,0967 g gaben 0,1825 g CO_2 und 0,0466 g H_2O.
0,1824 g[1]) „ 0,0161 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_9O_2N_3 + 1H_2O$:		Gefunden:
C	51,67	51,49 %
H	5,20	5,39 „
H_2O	8,61	8,83 „

Acetylverbindung. Die freie Aminosäure wird mit Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat erhitzt; durch Verdünnen mit Wasser erhält man die zugehörige Acetylverbindung. Sie ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und wird gereinigt, indem man sie in Ammoniak löst und mit Essigsäure wieder ausfällt. Schmp. über 375°.

0,1430 g gaben 0,2972 g CO_2 und 0,0634 g H_2O.
0,0892 g „ 13,7 ccm N bei 16° und 752 mm.
0,0983 g „ 15,4 ccm N bei 17° und 752 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3N_3$:		Gefunden:	
C	56,65	56,70	— %
H	4,72	4,96	— „
N	18,03	17,90	18,20 „

Nitro-7-benzotriazol-carbonsäure-5

Das salzsaure Salz der Nitro-5-diamino-3,4-benzoesäure wird in heißem Wasser suspendiert und mit festem Natrium-

[1]) Getrocknet bei 130° bis zur Gewichtskonstanz.

nitrit versetzt. Dadurch wird das Diamin in das Nitrotriazol übergeführt. Verwendet man einen Überschuß an Nitrit, so geht alles in Lösung. Beim Erkalten krystallisiert das weiße Natriumsalz des Triazols aus. Man saugt ab und führt es mit etwas verdünnter Salzsäure in die freie Carbonsäure über. Sie ist in verdünnten Alkalien leicht, in Wasser, Alkohol, Eisessig, Benzin, Benzol schwer löslich. Etwas leichter löst sie sich in siedendem Nitrobenzol. Schmp. 300° unter Zersetzung.

0,1529 g gaben 0,2274 g CO_2 und 0,0290 g H_2O.
0,1629 g „ 37,9 ccm N bei 21° und 766 mm.

Berechnet für $C_7H_4O_4N_4$:		Gefunden:
C	40,38	40,57 %
H	1,92	2,10 „
N	26,92	27,23 „

Amino-7-benzotriazol-carbonsäure-5

Die Nitroverbindung wird mit einigen Tropfen Alkohol angefeuchtet, dann mit Zinn und konzentrierter Salzsäure so lange gekocht, bis eine hellgelb gefärbte Lösung entsteht. Man trennt von einer geringen Menge eines trüben Niederschlages. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Abkühlen das Reduktionsprodukt in feinen weißen Krystallen ab. Sie werden abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure gut nachgewaschen und aus dem gleichen Mittel umkrystallisiert. Das salzsaure Salz ist in Wasser schwer löslich; es färbt sich infolge Oxydation leicht rötlich. Erwärmt man es mit einer konzentrierten Natriumacetatlösung, so löst es sich leicht auf. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Brei weißer, weicher Nadeln der freien Aminotriazolcarbonsäure. Sie ist schwer löslich in Benzol oder Alkohol, leicht in Wasser und Alkalien. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig Wasser liegt der Schmelzpunkt bei etwa 310° (Dunkelfärbung).

0,1052 g gaben 0,1817 g CO_2 und 0,0322 g H_2O.
0,1345 g „ 36,5 ccm N bei 21° und 766 mm.

Berechnet für $C_7H_5O_2N_4$:		Gefunden:
C	47,19	47,12 %
H	3,37	3,35 „
N	31,46	31,76 „

Acetylverbindung. Wird das salzsaure Amin mit etwas Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat verrieben,

so tritt eine orangegelbe Färbung auf, die allmählich — rascher beim Erhitzen — in ein helles Gelb übergeht. Nach kurzem Aufkochen wird abgekühlt und mit Wasser verdünnt. Das ausgeschiedene, fast weiße Produkt ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich, färbt sich bei etwa 300° dunkel und schmilzt bei 315° unter Zersetzung.

0,0964 g gaben 0,1728 g CO_2 und 0,0308 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_8O_8N_4$:		Gefunden:
C	49,09	48,90 %
H	3,63	3,55 „

Dinitro-3,5-amino-4-toluol

Die Nitrierung von p-Acettoluid wird am besten nach den Angaben von Niementowski[1]) ausgeführt. Das Rohprodukt befreit man von der nebenher entstehenden Mononitroverbindung, indem man auf dem Filter mit kaltem Alkohol auswäscht, bis dieser fast farblos abläuft.

Das Dinitro-3,5-amino-4-toluol ist schon von Städel[2]) aus der Acetylverbindung erhalten worden. Man vermeidet die von diesem Autor vorgeschriebene zeitraubende Reinigung, wenn man nach folgender Vorschrift verfährt: 120 g ($^1/_2$ Mol) der Acetylverbindung werden in 500 ccm Alkohol suspendiert und mit 30 g Ätzkali, in 150 ccm Wasser gelöst, 4 Stunden gekocht. Bereits in der Hitze scheidet sich das freie Amin in gelbbraunen, glänzenden Krystallen aus; sie werden von der noch warmen alkoholischen Lösung getrennt, da beim völligen Erkalten ein weniger reines Material herauskommt. Beim Einengen des Filtrates scheidet sich ein zweiter, kleinerer Teil des Verseifungsproduktes aus, der ebenfalls warm abgesaugt wird. Die auf diese Weise erhaltenen Produkte sind rein (Schmp. 172°).

Diamino-3,4-nitro-5-toluol

10 g Dinitrotoluidin werden in 30 ccm Alkohol suspendiert und zum Sieden erhitzt. Zu dieser Mischung gibt man allmählich eine heiße Lösung von 25 g Natriumsulfid in 30 ccm Wasser. Die Reduktion geht unter lebhaftem Aufsieden vor sich; dabei

[1]) Ber. **19**, 717 (1886).
[2]) Ann. Chem. **217**, 187 (1883).

scheidet sich das Nitrodiamin in feinen dunkelroten Nadeln aus. Zur vollständigen Umsetzung wird noch eine halbe Stunde im Wasserbade erhitzt, nach mehrstündigem Stehen abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen. Ausbeute etwa 50% der Theorie. Das Diamin schmilzt bei 158°. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich und bildet mit Säuren Salze. Umkrystallisiert wird aus viel Wasser.

0,1348 g gaben 0,2486 g CO_2 und 0,0675 g H_2O.
0,0896 g „ 19,5 ccm N bei 16,5° und 747 mm.

Berechnet für $C_7H_9O_2N_3$:		Gefunden:
C	50,26	50,30 %
H	5,43	5,60 „
N	25,15	25,22 „

Die Monoacetylverbindung[1]) bildet sich beim Erwärmen des Nitrodiamins mit Acetanhydrid im Wasserbade (etwa 1/4 Stunde). Beim Erkalten krystallisiert sie in gelben Nadeln aus. Sie ist in Methyl- oder Äthylalkohol sowie Eisessig in der Hitze leicht löslich. Aus Methanol blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 211°. Erhitzt man über den Schmelzpunkt (auf etwa 220°), so erfolgt lebhafte Wasserabspaltung und Übergang in das Nitro-7-dimethyl-2,5-benzimidazol; die Substanz färbt sich dabei unter teilweiser Zersetzung dunkler.

0,0984 g gaben 16,9 ccm N bei 19° und 762 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_3N_3$:		Gefunden:
N	20,09	20,06 %

Nitro-7-dimethyl-2,5-benzimidazol

5 g Nitrodiamin werden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid versetzt; auf Zugabe von einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gerät die Lösung ins Sieden. Es wird noch kurze Zeit erwärmt und nach dem Abkühlen mit Eisessig und Wasser verdünnt. Mit Ammoniak fällt das Benzimidazol als dicker, hellgelb gefärbter Brei aus. Die Verbindung ist bereits von Bankiewicz[2]) beschrieben; sie ist in Wasser schwer, in Alkohol sowie in Säuren leicht löslich. Umkrystallisiert aus Alkohol schmilzt sie bei 248°.

[1]) Vgl. Anm. 1 auf S. 260.
[2]) Ber. 21, 2042 (1888).

Triamino-3,4,5-toluol

10 g Nitrodiamin werden mit einer heißen Lösung von 80 g Zinnchlorür in ebensoviel konzentrierter Salzsäure übergossen; unter stürmischem Aufsieden setzt die Reduktion ein. Es entsteht eine grün gefärbte Lösung, die zur Beendigung der Reaktion noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wird. Beim Erkalten — teilweise häufig schon in der Hitze — scheidet sich das Triamin in Gestalt seines Zinndoppelsalzes in feinen weißen Nadeln aus. Nach längerem Stehen wird durch ein Glasfilter abgesaugt und mit konzentrierter Salzsäure nachgewaschen. Ausbeute 18—20 g Zinndoppelsalz. Es wird nach dem Trocknen in möglichst wenig warmem Wasser gelöst und festes Natriumsulfid in kleinen Portionen eingetragen. Unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung bildet sich zunächst ein steifer, schwarzer Brei, den weiteres Natriumsulfid wieder dünnflüssig macht; das entstandene Zinnsulfid wird alsdann warm abfiltriert. Wird die Konzentration des Filtrates an Natriumsulfid durch weitere Zugabe dieses Salzes noch erhöht, so krystallisiert das Triamin in langen weißen Nadeln aus; dabei erstarrt die Lösung allmählich zu einem steifen Brei. Nach mehrstündigem Stehen wird abgesaugt; aus dem eingeengten Filtrat scheidet sich ein zweiter, gleich großer Teil des Amins aus. Das Rohprodukt wird auf Ton gestrichen und im Vakuum getrocknet. Es ist in Wasser und Alkohol ungemein leicht löslich, weniger leicht in Benzol. Aus diesem Agens erhält man lange, seidenweiche Nadeln vom Schmp. 105°; sie werden über Aceton getrocknet. Infolge Oxydation färben sie sich leicht rötlich. Ausbeute 4 g.

0,0718 g gaben 19,0 ccm N bei 18° und 753 mm.

Berechnet für $C_7H_{11}N_3$:		Gefunden:
N	30,65	30,75 %

Triacetylverbindung. Das aus Benzol umkrystallisierte Triamin wird unter guter Kühlung vorsichtig in Essigsäureanhydrid eingetragen. Nach einiger Zeit erstarrt alles zu einem dicken Brei des Triacetats. Man spült mit etwas Eisessig heraus und trocknet auf Ton. Schmelzpunkt des Rohproduktes 243°. Aus der Mutterlauge kann man durch Neutralisation mit Ammoniak weitere Mengen erhalten. Der Stoff ist schwer löslich

in Benzin und Benzol, löslich in heißem Aceton, Nitrobenzol oder Eisessig, ferner in viel Alkohol oder Chloroform. Aus Nitrobenzol farblose Nadeln vom Schmp. 249°.

0,1036 g gaben 0,2266 g CO_2 und 0,0604 g H_2O.
0,1238 g „ 17,4 ccm N bei 20° und 755,5 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_3N_3$:		Gefunden:
C	59,32	59,67 %
H	6,46	6,52 „
N	15,97	16,22 „

Amino-7-dimethyl-2,5-benzimidazol

1. Das vorstehend beschriebene Triacetat wird mit konzentrierter Salzsäure einige Minuten gekocht, dann die Lösung zur Trockne eingedampft. Die hinterbleibende hygroskopische Masse wird in wenig Wasser gelöst; bei Zugabe von festem Natriumsulfid scheidet sich das freie Amin — meistens anfangs ölig — aus; es erstarrt beim Verreiben und schwachen Erwärmen der Mischung schnell zu einer grobkörnigen Krystallmasse. Man saugt ab und wäscht mit wenig Wasser nach.

2. Man übergießt im Erlenmeyer 10 g des Dinitro-3,5-acetylamino-4-toluols mit einer Lösung von 100 g technischem kryst. Zinnchlorür in 50 ccm Salzsäure. Unter Erwärmung geht der Stoff in Lösung. Durch wiederholtes Eintauchen in kaltes Wasser sorgt man dafür, daß die Reaktion nicht zu heftig verläuft. Arbeitet man ohne Kühlung, so geht sie unter stürmischem Aufsieden vor sich. Zum Schluß erhitzt man noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade. Dann leitet man in die Lösung gasförmige Salzsäure ein; dadurch wird das Zinndoppelsalz des Amino-benzimidazols in glänzenden rhomboedrischen Täfelchen gefällt. Man läßt einige Stunden kalt stehen, saugt ab und wäscht mit konzentrierter Salzsäure nach. Ausbeute 10—11 g. Das Zinndoppelsalz ist in Wasser leicht löslich, es zerfließt an feuchter Luft. Die konzentrierte wäßrige Lösung trübt sich rasch unter Ausscheidung des zinnfreien Hydrochlorids des Amins. Diesen Umstand macht man sich mit Vorteil für die Entzinnung des Doppelsalzes zunutze. Man verrührt das bei der Reduktion erhaltene Rohprodukt (10—11 g vgl. o.) im Reagenzrohr mit etwa 10 ccm Wasser; noch ehe das Doppelsalz völlig in Lösung gegangen ist, scheidet sich

das zinnfreie Hydrochlorid schon aus. Man erhält 5—5,5 g. Zur Überführung in die freie Base löst man dieses Salz in wenig heißem Wasser und versetzt mit 10 ccm 20 prozent. Natronlauge. Beim Abkühlen und Verrühren scheidet sich das Amin krystallin ab. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser erhält man es rein.

Zuweilen kommt der Stoff auf Zusatz der Natronlauge anfangs ölig heraus; diese Erscheinung dürfte auf der Anwesenheit von etwas Triaminotoluol beruhen, das bei der Reduktion des Dinitro-acetylamins infolge Abspaltung des Acetylrestes in kleinen Mengen entsteht.

Das Amin ist sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser und Benzol. Aus Wasser erhält man schwach rötlich gefärbte, oft zentimeterlange Säulen vom Schmp. 100°. Sie enthalten ein Molekül Krystallwasser, das bei 100° allmählich abgegeben wird. Man trocknet die wasserhaltige Substanz deshalb auf einem Alkoholbade.

0,1240 g gaben 0,2752 g CO_2 und 0,0804 g H_2O.
0,0870 g „ 17,8 ccm N bei 19° und 752 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}N_3.H_2O$:		Gefunden:
C	60,33	60,55 %
H	7,26	7,26 „
N	23,46	23,66 „

1,7-Diacetylverbindung. Man übergießt 2 g Aminobenzimidazol mit 3 ccm Essigsäureanhydrid; unter starker Erwärmung tritt Lösung ein. Nach Abkühlung fällt man mit Wasser. Es entsteht schnell ein immer dicker werdender Brei, der abgesaugt und gut mit Wasser ausgewaschen wird. Rasche Trennung von der Mutterlauge ist erforderlich, da sonst partielle Verseifung zum anschließend beschriebenen Monoacetat stattfindet. Das Diacetat ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol oder Eisessig. Aus Wasser läßt sich die Verbindung umkrystallisieren. Man erhält weiße Nadeln vom Schmp. 169°, die meist zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind.

0,1088 g gaben 0,2550 g CO_2 und 0,0610 g H_2O.
0,0656 g „ 9,8 ccm N bei 22° und 752 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{15}O_2N_3$:		Gefunden:
C	63,67	63,94 %
H	6,12	6,40 „
N	17,14	17,04 „

Durch Säuren, selbst durch Essigsäure, wird die am sekundären N-Atom haftende Acetylgruppe leicht wieder abgespalten. Löst man das Diacetat in Eisessig, so fällt es auf Wasserzusatz nicht wieder aus. Die Lösung enthält die Monoacetylverbindung. Selbst in verdünnter Essigsäure löst sich das Diacetylderivat unter Abspaltung der einen Acetylgruppe bald auf. Aus den essigsauren Lösungen kann man die Monoacetylverbindung durch Neutralisation mit Ammoniak fällen.

Monoacetylverbindung. Die Bereitung aus dem Diacetat ist bereits im vorstehenden geschildet. Unmittelbar erhält man das Monoacetat aus dem Aminobenzimidazol, wenn man dieses in Eisessig bei Zimmertemperatur löst und dann mit etwas Acetanhydrid verrührt. Unter schwacher Erwärmung geht die Acetylierung vor sich. Man verdünnt mit Wasser und macht die Lösung ammoniakalisch; dabei fällt das Reaktionsprodukt sofort aus. Es läßt sich aus Wasser umkrystallisieren; man erhält schön glänzende Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt unscharf zwischen etwa 120 und 160°. Diese Erscheinung beruht auf einem Gehalt der Acetylverbindung an Krystallwasser ($^1/_2$ Mol), das nur sehr langsam abgegeben wird. Auf dem Wasserbade kann man es nicht entfernen.

0,0948 g gaben 16,6 ccm N bei 21° und 753 mm.

0,1176 g, 0,1656 g, 0,1051 g, 0,1333 g[1]) gaben 0,0049 g, 0,0070 g, 0,0045 g, 0,0055 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{13}ON_3 . {}^1/_2 H_2O$:		Gefunden:			
N	19,81	20,06	—	—	— %
H_2O	4,25	4,17	4,23	4,28	4,13 „

Erst bei längerem Erhitzen auf 120—130° entweicht es. Deshalb ist der Schmelzpunkt des Stoffes von der Schnelligkeit des Erhitzens in erheblichem Maße abhängig. Die wasserfreie Verbindung schmilzt nicht ganz scharf bei 160°.

0,0891 g[1]) gaben 0,2116 g CO_2 und 0,0514 g H_2O.
0,1278 g „ 23,2 ccm N bei 20° und 756 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}ON_3$:		Gefunden:
C	65,02	64,79 %
H	6,40	6,46 „
N	20,69	20,95 „

[1]) 3 Stunden bei 120—130° getrocknet.

Die Acetylaminoverbindung hat noch deutlich basischen Charakter. Mit verdünnter Salzsäure bildet sie ein in heißem Wasser leicht lösliches Hydrochlorid (Schmp. 235°).

0,1136 g gaben 0,2302 g CO_2 und 0,0618 g H_2O.
0,0768 g „ 0,0450 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{14}ON_3Cl$:		Gefunden:
C	55,11	55,28 %
H	5,85	6,09 „
Cl	14,82	14,50 „

Die viel leichtere Löslichkeit in sehr verdünnter Essigsäure im Vergleich zu der in Wasser beweist, daß auch ein essigsaures Salz glatt gebildet wird. Selbst das Nitrit ist noch in wäßriger Lösung beständig. Man erhält es, wenn man zur Lösung des eben erwähnten salzsauren Salzes der Monoacetylverbindung in wenig Wasser in der Kälte eine wäßrige Lösung von Natriumnitrit tropfen läßt. Sogleich krystallisieren lange weiße Nadeln aus. Sie werden abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen.

Der Körper läßt sich aus Aceton umkrystallisieren, schmilzt bei 125° und wird über Aceton getrocknet. Er enthält 1 Mol. Krystallwasser. Dieselbe Verbindung erhält man mit Natriumnitrit aus dem Diacetyl-aminobenzimidazol. Da dieses nur in viel heißem Wasser löslich ist, ist die Bereitung aus dem Monoacetat vorzuziehen.

0,0762 g gaben 13,4 ccm N bei 17,0° und 761 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3N_4.H_2O$:		Gefunden:
N	20,73	20,90 %

Nitro-7-methyl-5-benzotriazol

5 g Nitrodiamin werden durch Kochen mit überschüssiger verdünnter Salzsäure in das Hydrochlorid übergeführt. Zu der Suspension gibt man nach dem Erkalten unter energischem Durchrühren 1,5 g Natriumnitrit in kleinen Portionen; dabei bildet sich sogleich das blaßgelbe Nitrotriazol. Zur vollständigen Umsetzung wird noch $^1/_2$ Stunde im Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Das Nitrotriazol ist schwer löslich in Wasser, Alkohol, Benzol; aus Nitrobenzol umkrystallisiert, schmilzt es unter Zersetzung bei 277°.

0,0818 g gaben 22,4 ccm N bei 17° und 751 mm.
0,0829 g „ 22,6 ccm N bei 16,5° und 747 mm.

Berechnet für $C_7H_6O_2N_4$:		Gefunden:	
N	31,46	31,85	31,60 %

Amino-7-methyl-5-benzotriazol

Das Nitrotriazol wird mit etwas konzentrierter Salzsäure verrieben und mit einer Lösung von Zinnchlorür–Salzsäure versetzt. Man verwendet vom technischen kryst. Zinnchlorür etwa die 6 fache Gewichtsmenge der Nitroverbindung. Durch Einstellen in kaltes Wasser wird die Reduktion gemäßigt. Es entsteht rasch eine klare, fast farblose Lösung. In diese leitet man nach dem Erkalten etwa 15 Minuten lang gasförmige Salzsäure; versetzt man dann mit dem gleichen Volumen Wasser, so fallen in guter Ausbeute die weißen Nadeln des salzsauren Aminotriazols. Man wäscht mit verdünnter Salzsäure und führt mit konzentrierter Natriumacetatlösung in die freie Base über. Diese ist löslich in Wasser, Alkohol, Nitrobenzol, ziemlich schwer löslich in Benzol. Aus wenig Wasser oder viel Benzol umkrystallisiert, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 155°.

0,0750 g gaben 0,1566 g CO_2 und 0,0408 g H_2O.
0,1072 g „ 34,8 ccm N bei 18° und 758 mm.

Berechnet für $C_7H_8N_4$:		Gefunden:
C	56,76	56,96 %
H	5,40	6,09 „
N	37,84	37,89 „

Acetylverbindungen. Das freie Aminotriazol reagiert mit Essigsäureanhydrid unter lebhafter Erwärmung; beim Erkalten krystallisiert die entstandene 1,7-Diacetylverbindung aus. Sie ist schwer löslich in Wasser, leichter in Methylalkohol oder Benzol, leicht in Eisessig und Nitrobenzol. Umkrystallisiert wird aus Alkohol oder wenig Eisessig; weiße Nadeln vom Schmp. 226°.

0,1114 g gaben 23,4 ccm N bei 17° und 754,5 mm.
0,0618 g „ 12,9 ccm N bei 17° „ 755 mm.
0,0670 g „ 14,0 ccm N bei 17° „ 750 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2N_4$:		Gefunden:		
N	24,14	24,47	24,41	24,28 %

Erwärmt man das Diacetat mit verdünntem, wäßrigem Ammoniak, so geht nach kurzer Zeit alles in Lösung. Säuert

man die noch warme Lösung mit Essigsäure an, so erstarrt sie beim Erkalten zu Nädelchen der 7-Monoacetylverbindung. Sie sind schon in der Kälte löslich in Methyl- oder Äthylalkohol, schwer in Benzol. Aus Wasser oder Nitrobenzol läßt sich der Stoff umkrystallisieren; er schmilzt rein bei 230°; mit der Diacetylverbindung gemischt, zeigt er starke Schmelzpunktdepression.

0,1067 g gaben 27,2 ccm N bei 17° und 751 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}ON_4$:		Gefunden:
N	29,48	29,65 %

(Dimethyl-2,5-benzimidazol)-7-azo-(amino-2′-naphthalin)-1′

Man löst 0,9 g Dimethyl-2,5-amino-7-benzimidazol in 30 ccm 0,5-n-Salzsäure und diazotiert unter Eiskühlung mit einer Lösung von 0,4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser. Meist beginnt schon während der Diazotierung die Abscheidung des gelb gefärbten Diazoniumsalzes in feinen Nadeln. Man löst sie nach beendetem Eintragen des Nitrits durch Zugabe der erforderlichen Menge Wasser auf. Die so erhaltene Diazolösung gießt man unter Umrühren in die kalte salzsaure Lösung des Naphthylamins; diese bereitet man aus 0,7 g Naphthylamin und 10 ccm 0,5-n-Salzsäure unter Zusatz von Wasser bis zur Lösung. Das Kupplungsprodukt beginnt rasch sich abzuscheiden. Nach zweistündigem Stehen saugt man ab und wäscht mit verdünnter Salzsäure nach. Das Rohprodukt wird aus Eisessig, dem man einige Tropfen verdünnte Salzsäure zusetzt, umkrystallisiert. Man erhält derbe, tief braunrot gefärbte Krystalle. Beim Trocknen liefern diese ein ziegelrot gefärbtes Krystallpulver, das bei 281° unter stürmischer Zersetzung schmilzt.

0,0760 g gaben 12,8 ccm N bei 19° und 757 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{17}N_5 . HCl$:		Gefunden:
N	19,91	19,61 %

In ähnlicher Weise erhält man mit einer salzsauren Lösung von 0,5 g Anilin oder 0,9 g Amino-benzimidazol als passiver Azokomponente die entsprechenden Farbstoffe. Der mit Anilin bereitete ist orange, der andere dunkelbraun gefärbt.

(Dimethyl-2,5-benzimidazol)-7-azo-(oxy-2′-naphthalin)-1′

Die wie vorstehend aus 0,9 g Amino-7-dimethyl-benzimidazol bereitete Diazolösung gießt man in eine eiskalte Lösung von 0,7 g β-Naphthol in verdünnter Natronlauge. Die Ausscheidung des Kupplungsproduktes beginnt sofort. Nach zweistündigem Stehen filtriert man das gebildete, schwer lösliche Natriumsalz ab. Es ist blaurot gefärbt und hat leuchtend grünen Oberflächenglanz. Beim Verrühren mit verdünnter Schwefelsäure geht es in das zinnoberrote schwefelsaure Salz über. Dieses läßt sich aus einer Mischung etwa gleicher Teile Methylalkohol und 2 n-Schwefelsäure umkrystallisieren. Braunrote prismatische Krystalle, die gegen 160° schrumpfen und nicht scharf gegen 210° schmelzen.

0,0862 g gaben 10,25 ccm N bei 19° und 756 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{16}ON_4.H_2SO_4$:		Gefunden:
N	13,51	13,79 %

In ganz entsprechender Weise kuppeln auch die aus den anderen drei beschriebenen Aminen zu erhaltenden Diazolösungen.

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

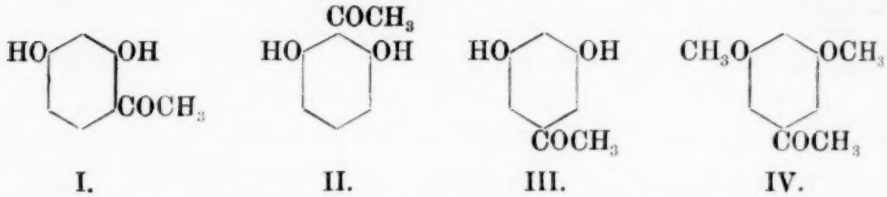
Die Synthese eines neuen Resacetophenons

Von

F. Mauthner.

(Eingegangen am 24. Januar 1927)

Von dem Resorcin leiten sich drei isomere Monomethylketone ab, von denen bis jetzt nur zwei bekannt sind. Nencki und Sieber[1]) haben die asymmetrische Verbindung (I) durch Einwirkung von Eisessig und Zinkchlorid auf Resorcin dargestellt. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Resorcindiäthyläther nach der Friedel-Craftsschen Reaktion erhielten Claus und Huth[2]) als Nebenprodukt die vicinale Verbindung (II).



I. II. III. IV.

Unbekannt ist bisher das symmetrische Derivat (III). Des großen Interesses halber, das diese Verbindung wegen seinen Beziehungen zu verschiedenen Naturstoffen besitzt, habe ich seine Synthese versucht. Dies ist mir auch nach dem vor kurzem für das neue Gallacetophenon ausgearbeiten Verfahren[3]) gelungen. Als Ausgangsmaterial wählte ich das Metadimethoxyphenylmethylketon (IV), eine Verbindung, die bereits früher[4]) von mir durch Ketonspaltung des bei Kondensation des 3,5-Dimethoxybenzoesäureesters mit Essigsäureäthyl in Gegenwart

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 147, 537 (1881).
[2]) Dies. Journ. [2] **53**, 39 (1896).
[3]) F. Mauthner, dies. Journ. [2] **115**, 1 (1927).
[4]) F. Mauthner, dies. Journ. [2] **107**, 103 (1923).

von metallischem Natrium entstehenden Dimethoxybenzoylessigesters dargestellt worden ist. Die Entalkylierung jenes Äthers erfolgt glatt durch Aluminiumchlorid in Gegenwart von Chlorbenzol. Die Konstitution des Oxyketons wurde dadurch bewiesen, daß es in alkalischer Lösung durch Dimethylsulfat in 3,5-Dimethoxyphenyl-1-methylketon übergeht; und dieses ist früher[1]) auf eindeutigem Wege von mir synthetisch gewonnen worden. Das aus diesem Resacetophenon mit Acetylchlorid dargestellte Diacetylprodukt konnte im Wasserstoffstrome in alkoholischer Lösung mittels Kaliumacetat verseift werden, und lieferte ein Produkt, das in allen Eigenschaften sich identisch erwies mit dem Ausgangsmaterial.

Experimenteller Teil

3,5-Dioxyphenyl-1-methylketon

Die zur Darstellung nötige Metadimethoxybenzoesäure wurde nach meiner Vorschrift[2]) dargestellt und in den Methylester verwandelt. Aus 62,7 g Metadimethoxybenzoesäuremethylester, 29 g Methylacetat und 7,7 g Natrium wurde durch achtstündiges Erhitzen nach meinen[3]) früheren Angaben der Metadimethoxybenzoylessigester gewonnen. Diese Ketosäure lieferte beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure 18,7 g Metadimethoxyphenylmethylketon.

3 g Äther wurden in 30 ccm trockenem Chlorbenzol gelöst, mit 10 g fein gepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt und am Rückflußkühler eine Stunde lang erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Erkalten auf Eis gegossen, mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und durch $1^1/_2$ stündige Wasserdampfdestillation das Chlorbenzol entfernt. Nach dem Erkalten wird die Lösung von wenig harzigen Produkten filtriert und gründlich mit Äther extrahiert. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterläßt nach dem Abdestillieren das Oxyketon. Das Rohprodukt wird in Essigsäureäthylester gelöst, mit Tierkohle entfärbt und vorsichtig mit Ligroin ver-

[1]) A. a. O.
[2]) F. Mauthner, dies. Journ. [2] **87**, 403 (1913).
[3]) F. Mauthner, dies. Journ. [2] **107**, 104 (1923).

setzt. Ausbeute 1,8 g. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt wiederholt in wenig heißem Wasser gelöst, mit Tierkohle entfärbt und die Lösung einige Zeit in Eiswasser gestellt; sie ist dann vollkommen farblos und schmilzt bei 147—148°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Resacetophenon von Nencki und Sieber zeigte eine sehr große Depression.

20,080 mg gaben 46,410 mg CO_2 und 9,430 mg H_2O.
21,485 mg „ 49,970 mg CO_2 „ 10,765 mg H_2O.

Berechnet für $C_8H_8O_3$:		Gefunden:	
C	63,2	62,99	63,44 %
H	5,2	5,21	5,56 „

Die zwei Analysen stammen von verschiedenen Darstellungen her. Auch wurde die Konstanz der Zusammensetzung der Verbindung mit Hilfe des unten beschriebenen Diacetylderivates geprüft. Verschiedene Darstellungen der Verbindung, bei denen die Aluminiumchloridmenge in weiten Grenzen geändert wurde, gaben stets dasselbe Acetylprodukt vom Schmp. 91—92°.

Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, Aceton, Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Benzol, leichter in der Wärme. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Zur weiteren Charakterisierung wurde das Semicarbazon und das p-Nitrophenylhydrazon dargestellt.

1 g Resacetophenon wurde in 30 ccm Wasser gelöst, auf Zimmertemperatur abgekühlt, 1 g Semicarbazidchlorhydrat und 1,4 g Natriumacetat hinzugefügt. Nach 7stündigem Stehen schied sich das Semicarbazon fast vollständig aus. Zur Reinigung wurde es in wenig Alkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und zur Krystallisation in Eiswasser gestellt.

7,300 mg gaben 1,38 ccm N bei 25° und 718 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_3N_3$:		Gefunden:
N	20,09	20,17 %

Farblose Nadeln, die bei 205—206° schmelzen und sich leicht in Alkohol und Aceton lösen.

1 g Resacetophenon wurde in 20 ccm 50prozent. Essigsäure gelöst und mit 1 g p-Nitrophenylhydrazon in 20 ccm Essigsäure (50 %) gelöst versetzt. Nach kurzem Erwärmen schied sich das Hydrazon aus; es wurde aus 50prozentiger

Essigsäure umkrystallisiert. Rote Nadeln, die bei 236—237° schmelzen.

6,000 mg gaben 0,795 ccm N bei 19° und 723 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_4N_3$:		Gefunden:
N	14,62	14,54 %

Das Hydrazon ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol.

Methylierung des 3,5-Dioxyphenyl-1-methylketons zum 3,5-Dimethoxyphenyl-1-methylketon

1 g Resacetophenon wurde in 100 ccm 10 prozent. Natronlauge gelöst und mit 10 ccm Dimethylsulfat 25 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Dann fügt man noch 20 ccm 10 prozent. Natronlauge hinzu und erwärmt $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten extrahiert man die Lösung mit Äther. Die nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende Substanz wurde in 10 ccm Essigsäure (50 %) gelöst und mit einer Lösung von 0,5 g p-Nitrophenylhydrazin in 10 ccm Essigsäure (50 %) versetzt. Nach kurzem Erwärmen schied sich das Hydrazon aus; es wurde aus 50 prozent. Essigsäure umkrystallisiert. Die Substanz schmolz, wie früher angegeben[1]), bei 157—158° und zeigte, mit dem alten Präparat gemischt, keine Schmelzpunktserniedrigung.

6,880 mg gaben 0,835 ccm N bei 25° und 718 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_4N_3$:		Gefunden:
N	13,33	13,22 %

In der ausgeätherten Flüssigkeit waren noch partiell methylierte Produkte vorhanden, die nach dem Ansäuern und Extrahieren mit Äther durch Dimethylsulfat behandelt vollständig alkyliert werden konnten.

Diacetyl-3,5-dioxyphenyl-1-methylketon

1 g Resacetophenon wurde in 20 ccm Eisessig gelöst, mit 5 ccm Acetylchlorid versetzt und eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen, mit viel Wasser versetzt und einige Zeit in der Kälte stehen gelassen. Das ausgeschiedene

[1]) A. a. O.

Diacetat wurde filtriert, mit Wasser gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Aus siedendem Ligroin unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert bildet es farblose Nadeln, die bei 91—92° schmelzen.

21,660 mg gaben 48,500 mg CO_2 und 9,620 mg H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_5$:		Gefunden:
C	61,0	61,06 %
H	5,1	4,93 „

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und in heißem Ligroin.

Das Acetylderivat kann auf folgende Weise zum Resacetophenon verseift werden:

1 g Acetylverbindung wurde in 30 ccm Alkohol gelöst, mit 2,5 g Kaliumacetat versetzt und $2^1/_2$ Stunden im Wasserstoffstrome am Rückflußkühler erwärmt. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome wurde die Lösung mit 14 ccm 2 n-Schwefelsäure versetzt, vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat abfiltriert, mit Alkohol gut ausgewaschen und im Vakuum bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde zweimal aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert und die Lösung einige Zeit in Eiswasser gestellt. Die Verbindung schmolz so bei 147—148° und erwies sich in allen Eigenschaften identisch mit dem 3,5-Dioxyphenyl-1-methylketon. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

19,975 mg gaben 46,570 mg CO_2 und 9,830 mg H_2O.

Berechnet für $C_8H_8O_3$:		Gefunden:
C	63,2	63,14 %
H	5,2	5,46 „

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Chinolinderivate. III

Zur Kenntnis der 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure

Von

Hanns John

(Eingegangen am 3. Februar 1927)

In den Berichten[1]) wurde mitgeteilt, daß bei der trockenen Destillation von 2-phenyl-chinolin-4-carbonsaurem Ba, Li, NH_4, Na, K, Ca, Sr, Al und Sn außer 2-Phenyl-chinolin eine Verbindung entsteht, deren Eigenschaften auf ein Di-(2-phenyl-chinolyl) hindeuten.

In Verfolg dieser Beobachtung wurden die nachstehend genannten Salze der oben erwähnten Säure trocken destilliert. Es zeigte sich hierbei, daß bei der trockenen Destillation des Be-, V-, Cr-, Zr-, Hg-, Th- und U-Salzes die a. a. O. beschriebene, in Alkohol unlösliche, bei 303° schmelzende Verbindung gebildet wird, während 2-phenyl-chinolin-4-carbonsaures Mn, Co und Ni nur 2-Phenyl-chinolin liefert.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von **Fritz Kahl**)

Trockene Destillation von Salzen der 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure

Die Salze wurden bei 120° getrocknet und hiervon je 10 g in Glasretorten von 50 ccm Fassungsraum, wie früher angegeben, erhitzt und das Reaktionsprodukt in derselben Weise aufgearbeitet.

---

[1]) H. John, Ber. 59, 2709 (1926).

Die Ergebnisse dieser immer unter den gleichen Bedingungen durchgeführten Versuche sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

2-phenyl-chinolin-4-carbonsaures	Gewicht des Destillates in g	Schmp. des Reaktionsproduktes (°)	In Alkohol unlösl. Substanz		Menge des 2-Phenyl-chinolins vom Schmp. 83—84° in g
			Ausbeute in g	Rohschmp. (°)	
Be . . .	6,4	72	0,592	290	3,9
V . . .	6,2	76	0,011	294	3,6
Cr . . .	5,4	73	0,153	294	3,7
Mn . . .	5,4	78			3,6
Co . . .	5,6	79			3,8
Ni . . .	4,8	79			3,0
Zr . . .	5,2	73	0,307	291	3,7
Hg . . .	3,3		0,156	255	2,1
Th . . .	5,0	74	0,086	295	3,6
U . . .	4,0	73	0,082	292	2,0

Bei der Destillation des Hg-Salzes ging ein wenig metallisches Quecksilber mit über. Daher wurde von einer Schmelzpunktsbestimmung des Reaktionsproduktes abgesehen, die zugesetzten 100 ccm absol. Alkohol noch heiß abgegossen, das Quecksilber mit Alkohol abgespült, der Waschalkohol mit dem zuerst beigefügten vereinigt und nun von dem in Alkohol Unlöslichen abfiltriert.

Mitteilung aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Synthetische, dem Curcumin ähnliche Verbindungen

Von

H. Finger und **W. Schott**

(Eingegangen am 31. Januar 1927)

Die Konstitution des Curcumins (I) wurde von Milobedzka, v. Kostanecki und Lampe[1]) erkannt, als sie die Ferulasäure als Spaltprodukt des Curcumins aufgefunden hatten. Heller[2]) glaubte, vom Acetylaceton ausgehend, den Körper aufbauen zu können; seine Versuche mußten jedoch daran scheitern, daß die mittelständige Methylengruppe im Acetylaceton reaktionsfähiger ist als die Methylgruppen. Später gelang es dann Lampe[3]), eine schöne Synthese des Curcumins zu finden.

Es schien interessant, dem Curcumin verwandte Körper zu synthetisieren, bei denen an die Stelle der mittelständigen Methylengruppe ein aromatischer Rest tritt. Durch Kondensation von p-Diacetylbenzol[4]) bzw. p,p'-Diacetyldiphenyl mit Vanillin konnten in der Tat Verbindungen erhalten werden, die ganz analoge Eigenschaften zeigen wie das Curcumin. p-Diacetylbenzol und Vanillin geben in der ersten Reaktionsstufe das gelbe p-Feruloyl-acetophenon (II), das sich dann mit einem weiteren Molekül Vanillin zu p-Diferuloyl-benzol (III) kondensiert. Auf Grund verschiedener Löslichkeit in Alkohol konnten beide Körper getrennt werden. Sie lösen sich in Alkalien und Ammoniak mit roter Farbe; Fließpapier, das mit

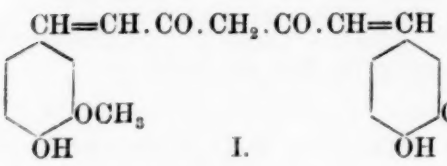
[1]) Ber. **43**, 2163 (1910).

[2]) Ber. **47**, 887 (1914); ferner auch Knoevenagel, Ber. **37**, 4481 (1904).

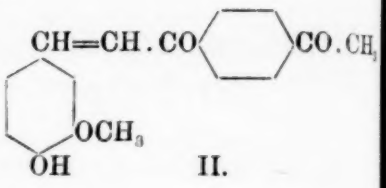
[3]) Ber. **51**, 1347 (1918).

[4]) Dies. Journ. [2] **74**, 112 (1906).

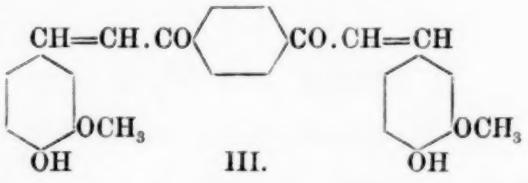
der Lösung eines der Körper getränkt ist, wird durch gasförmiges Ammoniak rotbraun bis violett gefärbt, an der Luft verschwindet die Farbe rasch wieder.



I.

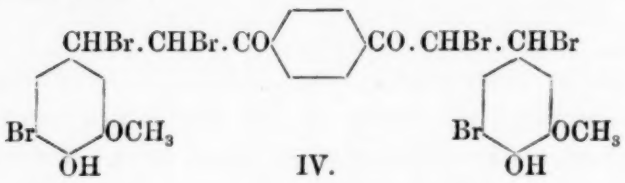


II.



III.

Das p-Diferuloyl-benzol (III) lagert an die Doppelbindungen Brom an unter gleichzeitiger Substitution der beiden Vanillinreste. Da aus dem 5-Bromvanillin durch Kondensation mit p-Diacetylbenzol das p-Di-(5-bromferuloyl)-benzol erhalten werden konnte, das beim Behandeln mit Brom dasselbe Produkt ergibt, so ist die Stellung der Bromatome bestimmt. Der Körper hat die Konstitution:



IV.

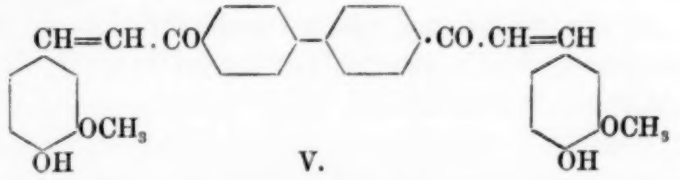
Eine Kondensation von p-Diacetylbenzol mit Piperonal zeigte die Bedeutung der freien Hydroxylgruppe für die Indicatorwirkung des Curcumins. Das so erhaltene gelbe p-Di-(methylenätherdioxycinnamyol)-benzol ist, wie erwartet wurde, nicht mehr alkalilöslich und zeigt auch mit Alkali keinerlei Farbänderung.

Ein interessanter Körper wurde erhalten durch Kondensation von 2 Mol Vanillinsulfosäure $\overset{1}{C}HO$, $\overset{3}{O}CH_3$, $\overset{4}{O}H$, $\overset{5}{S}O_3H$ mit p-Diacetylbenzol. Die entstandene Disulfosäure des Farbstoffs krystallisiert mit 6 Mol Krystallwasser und ist in ihrem Verhalten gegenüber Alkali und Ammoniak ganz ähnlich wie das p-Diferuloyl-benzol. Entfernt man nun bei der Sulfosäure das Krystallwasser, so geht die ursprünglich rotbraune Farbe

in nahezu schwarz über. Beim Liegen an der Luft kommt die rotbraune Farbe rasch wieder. Diese starke Farbvertiefung beim Verlust des Krystallwassers ist als Halochromieerscheinung aufzufassen. Überhaupt zeigen alle erhaltenen curcuminähnlich konstituierten Verbindungen in konzentrierter Schwefelsäure Halochromieerscheinungen; sie lösen sich auf mit roter bis dunkelvioletter Farbe. Die alkalilöslichen Verbindungen haben Indicatoreigenschaften; die p_h-Werte, bei denen der Farbumschlag erfolgt, sind im experimentellen Teil bei der betreffenden Verbindung jeweils angegeben.

Die oben erwähnte Vanillin-5-sulfosäure wurde durch direkte Sulfurierung von Vanillin erhalten. Die Stellung der Sulfogruppe wurde dadurch erwiesen, daß es möglich war, die Sulfogruppe durch die Nitrogruppe zu ersetzen, und so zu dem bereits bekannten 5-Nitrovanillin[1]) zu gelangen.

Um den Diphenylrest an die Stelle der Methylengruppe zu bringen, wurde das p,p'-Diacetyl-diphenyl durch Erhitzen von p-Jodacetophenon mit Kupferpulver hergestellt. Die Kondensation von p,p'-Diacetyl-diphenyl mit 2 Mol Vanillin ergibt das p,p'-Diferuloyl-diphenyl (V), die Kondensation mit Vanillin-5-sulfosäure führt zur entsprechenden Sulfosäure. Die so erhaltenen Verbindungen verhalten sich gleichartig wie die mit einem Benzolkern in Mittelstellung.



V.

Etwas außerhalb der Arbeitsrichtung wurde noch die Kondensation von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit p-Diacetylbenzol durchgeführt. Es wurde hier jedoch nur der Körper mit einseitiger Kondensation isoliert.[2]) Das so erhaltene rotgelbe p-(p-Dimethylamino-cinnamoyl)-acetophenon zeigt analog den Pfeifferschen Angaben starke Lösungsfarbe in Phenolen.

[1]) Am. Chem. Journ. **24**, 172 (1900); Monatsh. f. Chem. **20**, 383 (1899).
[2]) Vgl. auch Z. f. angew. Chem. **39**, 1464 (1926).

Experimenteller Teil

p-Feruloyl-acetophenon (II)

Eine Lösung von 3,5 g p-Diacetylbenzol[1]) und 2 g Vanillin in etwa 50 g Eisessig mit 15 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure wird nach 6 tägigem Stehen auf Eis gegossen. Der sich abscheidende gelbe Körper schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 158°. Er ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton und Essigester. Von verdünnten Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak wird er mit rotgelber Farbe aufgenommen. Konzentrierte Schwefelsäure löst rotviolett. Fließpapier, das mit einer Lösung des Körpers getränkt ist, gibt mit gasförmigem Ammoniak Rotbraunfärbung, die an der Luft rasch verschwindet. Wird die Verbindung als Indicator benutzt, so erfolgt ein Umschlag von farblos nach rotgelb bei p_h 8. Läßt man die Kondensationsflüssigkeit längere Zeit stehen, so kann man stets etwas p-Diferuloylbenzol nachweisen.

0,1248 g	gaben	0,3328 g	CO_2,	entsprechend	72,78 % C.
0,1248 g	„	0,0618 g	H_2O,	„	5,54 „ H.
0,1310 g	„	0,3490 g	CO_2,	„	72,70 „ C.
0,1310 g	„	0,0648 g	H_2O,	„	5,52 „ H.

Ber. für $C_{18}H_{16}O_4$ (Mol.-Gew. 296): 72,97 % C; 5,42 % H.

Da die so erhaltenen Werte auch für das p-Diferuloylbenzol stimmen, wurde das Molekulargewicht nach der Rastschen[2]) Methode bestimmt.

mg Campher	mg Substanz	Erniedr. in ° C	Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.	
53,8	6,2	14,5	316	296	(für p-Feruloyl-acetophenon)
77,6	6,7	12,0	288		
100,6	14,6	18,0	322	430	(f. p-Diferuloyl-benzol)

Die entsprechende mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat leicht erhältliche Acetylverbindung, das schwach gelbe p-(Acetylferuloyl)-acetophenon, ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Der Körper wurde um-

[1]) Dies. Journ. [2] 74, 112 (1906).
[2]) Ber. 55, 1051 (1922).

krystallisiert aus Petroläther, dem etwas Essigsäureanhydrid zugegeben war; er schmilzt bei 161°. Beim Kochen mit verdünnten Alkalien tritt Rotfärbung durch Verseifung ein. In konzentrierter Schwefelsäure erfolgt Lösung mit rotvioletter Farbe wie bei der ursprünglichen Verbindung.

0,0800 g gaben 0,2082 g CO_2, entsprechend 71,20 % C.
0,0800 g „ 0,0373 g H_2O, „ 5,22 „ H.

Ber. für $C_{20}H_{18}O_5$ (Mol.-Gew. 338): 71,17 % C; 5,33 % H.

p-Diferuloylbenzol (III)

5 g p-Diacetylbenzol in 10 g Vanillin wurden in 100 g Eisessig gelöst und 2 g konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Nach 8tägigem Stehen wurde ein Teil der nunmehr roten Lösung auf Eis gegossen, der so erhaltene gelbe Körper erwies sich als p-Feruloyl-acetophenon (II). Nach weiteren 10 Tagen hatten sich aus der Kondensationsflüssigkeit 4 g eines braunen Körpers mit violettem Oberflächenschimmer krystallin abgeschieden. Das Rohprodukt wurde mit Alkohol ausgekocht, in dem die Verunreinigungen leicht löslich sind. Die durch Umlösen aus Eisessig erhaltenen braunen, würfelförmigen Krystalle zeigen einen Schmelzpunkt von 229°. Die Farbe der aus Alkohol erhaltenen Würfel ist ein reineres Gelb, heller als Curcumin. Verdünnte Alkalien und Ammoniak lösen mit roter Farbe. Mit Farbstofflösung getränktes Fließpapier gibt mit gasförmigem Ammoniak Braunrot- bis Violettfärbung, die beim Liegen an der Luft rasch verschwindet. Löst man etwas Substanz in Alkohol und gibt konzentriertes Ammoniak zu, so tritt Violettfärbung ein, die beim Verdünnen mit Wasser bestehen bleibt; erst nach einstündigem Stehen wird die verdünnte Lösung rot. Die Lösung des Körpers in konzentrierter Schwefelsäure zeigt ein blaustichiges Violett.

Kocht man p-Diferuloylbenzol mit starker Natronlauge, so tritt allmählich Aufspaltung unter Entfärbung ein. Nach Ansäuern, Ausschütteln mit Äther und Verdunsten des Lösungsmittels konnte Vanillin durch seinen typischen Geruch festgestellt werden.

Bei Benutzung als Indicator erfolgt ein Farbumschlag bei p_h 8 von schwachgelb nach gelbbraun, dann tritt bei p_h 10 ein schärferer Umschlag nach rotgelb ein.

0,1153 g gaben 0,3078 g CO_2, entsprechend 72,83 % C.
0,1153 g „ 0,0540 g H_2O, „ 5,24 „ H.
0,1372 g „ 0,3652 g CO_2, „ 72,62 „ C.
0,1372 g „ 0,0645 g H_2O, „ 5,26 „ H.

Ber. für $C_{26}H_{22}O_6$ (Mol.-Gew. 430): 72,56 % C; 5,12 % H.

Das p-Di-(acetylferuloyl)-benzol wurde auf übliche Weise durch Kochen von p-Diferuloylbenzol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen. Es ist unlöslich in Alkohol und Äther, in der Hitze löslich in Eisessig und Essigsäureanhydrid. Aus Eisessig werden schöne gelbe Prismen vom Schmp. 259° erhalten. Alkalien verseifen in der Wärme. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit tiefvioletter Farbe.

0,1133 g gaben 0,2918 g CO_2, entsprechend 70,26 % C.
0,1133 g „ 0,0500 g H_2O, „ 4,94 „ H.
0,1176 g „ 0,3018 g CO_2, „ 70,01 „ C.
0,1176 g „ 0,0544 g H_2O, „ 5,18 „ H.

Ber. für $C_{30}H_{26}O_8$ (Mol.-Gew. 514): 70,04 % C; 5,06 % H.

p-Di-(5-bromferuloyl)-benzol

Löst man 3,2 g p-Diacetylbenzol und 10 g 5-Bromvanillin[1] in 400 g Eisessig und versetzt mit 7 g konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man nach etwa 10tägigem Stehen eine beträchtliche Menge des p-Di-(5-bromferuloyl)-benzols. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Aus viel Eisessig können verfilzte, gelbe Nadeln vom Schmp. 256° erhalten werden. Die Reaktionen sind ganz ähnlich denen des p-Diferuloylbenzols, alkalische Lösungen sind rot, die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelviolett.

0,1705 g gaben 0,1083 g AgBr, entsprechend 27,03 % Br.

Ber. für $C_{26}H_{20}O_6Br_2$ (Mol.-Gew. 587,8): 27,20 % Br.

p-Diferuloylbenzol wird unter Erwärmung in Eisessig gelöst und hierzu in Eisessig gelöstes Brom tropfenweise zugegeben. Nach kurzem Stehen scheiden sich rötlichweiße Krystalle ab, die in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Pyridin löst zwar, aber mit roter Farbe, was auf eine Reaktion zwischen Lösungsmittel und Bromadditionsprodukt schließen läßt. Äthylenbromid ist geeignetes Krystallisationsmittel. Die

[1] Ann. Chem. 391, 30 (1912).

hieraus erhaltenen nahezu weißen, kleinen Platten zersetzen sich bei 235° (unscharf). Alkali löst mit gelber Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure zeigt keine Farberscheinung.

0,0936 g gaben 0,1164 g AgBr, entsprechend 52,92% Br.
0,0949 g „ 0,1176 g AgBr, „ 52,72 „ Br.

Ber. für $C_{26}H_{20}O_6Br_6$ (Mol.-Gew. 907,5): 52,92% Br.

Löst man unter Erwärmung etwas p-Di-(5-Bromferuloyl)-benzol in Äthylenbromid und läßt in derselben Flüssigkeit gelöstes Brom zutropfen, so scheiden sich bald Krystalle ab, die nach Umkrystallisieren aus Äthylenbromid alle Eigenschaften des vorher beschriebenen Körpers zeigen.

p-Di-(methylenätherdioxycinnamoyl)-benzol

3 g Piperonal und 1,6 g p-Diacetylbenzol werden in Alkohol gelöst und 3 Tropfen 15 prozent. Natronlauge zugegeben. Nach Stehen über Nacht haben sich 2 g gelbes Kondensationsprodukt abgeschieden. Zu dem Filtrat werden 2 Tropfen Natronlauge gegeben, worauf noch weitere Mengen erhalten werden. Eisessig, Alkohol und Äther lösen schwer, etwas besser Pyridin, aus dem umkrystallisiert wurde; der Körper schmilzt bei 260° unter Zersetzung. Alkali und Ammoniak lösen nicht, konzentrierte Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe.

0,0847 g gaben 0,2268 g CO_2, entsprechend 73,05% C.
0,0847 g „ 0,0344 g H_2O, „ 4,54 „ H.
0,0929 g „ 0,2496 g CO_2, „ 73,30 „ C.
0,0929 g „ 0,0380 g H_2O, „ 4,57 „ H.

Ber. für $C_{26}H_{18}O_6$ (Mol.-Gew. 426): 73,24% C; 4,23% H.

Vanillin-5-sulfosäure $\overset{1}{C}HO$, $\overset{3}{O}CH_3$, $\overset{4}{O}H$, $\overset{5}{S}O_3H$

30 g feinst gepulvertes Vanillin werden in einem mit Eis gekühlten Becherglas mit 90 g 20 prozent. Oleum unter starkem Rühren mit einem Glasstab übergossen. Das Vanillin geht in Lösung, die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun bis schwarz, das Thermometer steigt rasch auf 60—70°. Man bleibt bei dieser Temperatur etwa eine Viertelstunde lang. Im Exsiccator erstarrt über Nacht die Masse breiig. Durch ein Jenenser Glasfilter wird die konzentrierte Schwefelsäure möglichst stark abgesaugt, dann wird die Masse auf einen Tonteller gestrichen

und über Nacht im Exsiccator stehen lassen. Man bringt dann die Sulfosäure auf einen frischen Tonteller und läßt einen Tag an der Luft stehen. Nunmehr ist die Schwefelsäure so weit entfernt, daß man aus Eisessig umkrystallisieren kann. Die anfangs grauviolett gefärbte Substanz wird nach mehrmaligem Umkrystallisieren in fast weißen Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf, er liegt bei 123—125°. Die Ausbeute an Reinprodukt beträgt etwa 35%. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwerer in Eisessig, unlöslich in Äther. Eine wäßrige Lösung gibt mit verdünntem Eisenchlorid Violettfärbung. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Säure mit gelber Farbe.

0,1484 g gaben 0,1480 g $BaSO_4$, entsprechend 13,65% S.
0,1802 g gaben 0,1800 g $BaSO_4$, „ 13,72 „ S.

Ber. für $C_8H_8O_6S$ (Mol.-Gew. 232): 13,80% S.

Zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung wurde eine konzentrierte wäßrige Lösung der Vanillinsulfosäure tropfenweise mit rauchender Salpetersäure versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich rot, sie erwärmt sich, nitrose Gase entweichen und nach kurzer Zeit scheidet sich ein gelber Körper krystallin ab. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Schmelzpunkt bei 176° gefunden. Die Substanz ist schwefelfrei, dagegen enthält sie Stickstoff. Die Aldehydgruppe ist intakt geblieben, der Körper liefert nämlich ein Oxim. Alle diese Eigenschaften weisen darauf hin, daß der erhaltene Körper das 5-Nitrovanillin ist. Zum Vergleich wurde dieses [1]) durch direkte Nitrierung von Vanillin hergestellt und die Übereinstimmung des Schmelzpunktes einer Mischprobe der auf verschiedenem Wege erhaltenen Nitrokörper festgestellt. Ferner wurden aus den zwei Aldehyden die Oxime hergestellt, bei beiden wurde der Schmp. zu 207° gefunden, Vogl [2]) gibt ihn zu 200—201° an.

p-Di-(5-sulfoferuloyl)-benzol

3 g Vanillin-5-sulfosäure und 1 g p-Diacetylbenzol werden in 250 g Eisessig gelöst und 3 g konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Nach etwa 12 tägigem Stehen hat sich ein brauner

[1]) Am. Chem. Journ. **24**, 172 (1900).
[2]) Monatsh. f. Chem. **20**, 383 (1899).

Körper abgeschieden, der leicht löslich ist in Wasser, Alkohol und Methylalkohol, unlöslich in Äther, Eisessig, Chloroform und Benzol. Zur Reinigung wird die Säure am besten in Alkohol gelöst und viel Eisessig zugegeben; sie wird dadurch nicht ausgefällt. Hierauf wird mit Tierkohle gekocht, filtriert und das Filtrat weitgehend eingedampft. Beim Abkühlen scheidet sich die Sulfosäure in rotbraunen Nadeln ab. Nach Abfiltrieren wird mit Eisessig, dem wenig Alkohol zugegeben ist, ausgewaschen. Die Lösungen in Ammoniak und Laugen sind rot. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt dunkelviolette Farbe auf. Prüft man die Säure als Indicator, so erfolgt bei p_h 7 ein Farbumschlag von Gelb nach Rotbraun, bei p_h 8 eine rote Ausflockung.

Beim Trocknen verliert die Verbindung 16,7 % Wasser, entsprechend ungefähr 6 Molekülen, die Farbe der Säure geht dabei in fast schwarz über. An der Luft kommt die ursprüngliche Farbe rasch wieder, und der Körper nimmt auch sein ursprüngliches Gewicht genau wieder an. In Wasser lösen sich die schwarze und die rotbraune Verbindung mit derselben gelben Farbe; sehr konzentrierte wäßrige Lösungen sind nahezu rot gefärbt.

0,3831 g lufttr. Subst. verl. 0,0650 g H_2O, entspr. 16,84 % H_2O.
0,2798 g „ „ „ 0,0464 g H_2O, „ 16,60 „ H_2O.

Ber. für $C_{26}H_{22}O_{12}S_2.6\,H_2O$: 15,7 % H_2O.

0,1170 g lufttr. Subst. gaben 0,0793 g $BaSO_4$, entspr. 11,15 % S.

Ber. für $C_{26}H_{22}O_{12}S_2$ (Mol.-Gew. 590): 10,85 % S.

p,p′-Diacetyldiphenyl

4 g gut getrocknetes p-Jodacetophenon werden mit 3 g Kupferpulver gemischt und in einem Reagenzglas mit Thermometer als Rührer im Ölbad langsam erhitzt. Bei 235° tritt die Reaktion ein, das Thermometer steigt rasch. Man bleibt etwa 15 Minuten bei 250—260°. Nach dem Erkalten kocht man mit Benzol einige Male aus und engt hierauf die Lösung stark ein. Über Nacht scheidet sich ein Körper ab, der aus Alkohol in fast weißen Krystallen erhalten wird. Nach wiederholtem Umkrystallisieren bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 192°. Die Ausbeute ist schlecht, aus 4 g p-Jodacetophenon

wurden nur 0,5 g Diphenylderivat erhalten. Zuweilen hält es sehr schwer, die Verbindung in krystalline Form überzuführen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Diketon mit schwachgelber Farbe, die Lösung zeigt lebhafte, blauviolette Fluorescenz.

Zwei Molekulargewichtsbestimmungen nach Rast ergaben 244 bzw. 230, berechnet 238.

0,0588 g gaben 0,1732 g CO_2, entsprechend 80,80 % C.
0,0588 g „ 0,0318 g H_2O, „ 6,02 „ H.

Ber. für $C_{16}H_{14}O_2$ (Mol.-Gew. 238): 80,67 % C; 5,88 % H.

p,p'-Diferuloyldiphenyl (V)

0,7 g p,p'-Diacetyldiphenyl und 0,9 g Vanillin werden in etwa 50 g Eisessig gelöst und 15 Tropfen konz. Schwefelsäure zugegeben. Nach dreitägigem Stehen fängt ein gelbes Reaktionsprodukt an, sich abzuscheiden; nach 12 tägigem Stehen wird abfiltriert. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig werden gut ausgebildete, gelbbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 223° erhalten, die in verdünnten Alkalien und Ammoniak mit gelber Farbe löslich sind. Fließpapier, das mit einer Lösung des Körpers getränkt ist, färbt sich mit gasförmigem Ammoniak vorübergehend rot. Konzentriertes Ammoniak löst mit roter Farbe, die beim Verdünnen in Gelb umschlägt. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt blaustichig Rot auf. Bei p_h 10 erfolgt ein Farbumschlag von farblos nach bräunlich und bei p_h 11 eine schärfere Farbänderung nach rotgelb.

0,0711 g gaben 0,1976 g CO_2, entsprechend 75,90 % C.
0,0711 g „ 0,0332 g H_2O, „ 5,22 „ H.

Ber. für $C_{32}H_{26}O_6$ (Mol.-Gew. 506): 75,89 % C; 5,14 % H.

p,p'-Di-(5-sulfoferuloyl)-diphenyl

0,6 g p,p'-Diacetyldiphenyl und 1,35 g Vanillin-5-sulfosäure werden in der ausreichenden Menge Eisessig gelöst und etwa 1 g konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Nach 12 tägigem Stehen hat sich ein dunkelbraun gefärbter Körper abgesetzt. Nach dem Absaugen wird in Alkohol gelöst, viel Eisessig zugegeben, mit Tierkohle gekocht und das Filtrat stark eingeengt. Es scheidet sich beim Erkalten ein rotbrauner Körper ab, teils flockig, teils in Nadeln krystallisiert. Auch die

Wiederholung dieser Behandlung läßt den Körper wiederum nicht einheitlich in krystalliner Form erhalten. Diesem Umstand wird es wohl zuzuschreiben sein, daß der Schwefelgehalt zu niedrig gefunden wurde. Alkohol und Wasser lösen leicht, in Eisessig, Benzol und Äther ist das Produkt schwer bzw. unlöslich. Mit verdünnten Alkalien und Ammoniak erhält man gelbe, mit konzentrierter Schwefelsäure rote Lösungen. Beim Trocknen verliert die Sulfosäure Wasser und wird dabei dunkelbraun. An der Luft kommt, wie beim entsprechenden Benzolderivat, die ursprüngliche Farbe rasch wieder. Mit Phosphatmischung tritt bei p_h 7 ein Farbumschlag von farblos nach gelb ein, bei p_h 8 erfolgt eine rote Ausflockung.

0,0686 g, bei 120° getrocknet, gaben 0,0446 g $BaSO_4$, entsprechend 8,95 % S.

Ber. für $C_{32}H_{26}O_{12}S_2$ (Mol.-Gew. 666): 9,61 % S.

p-(p-Dimethylamino-cinnamoyl)-acetophenon

Eine Lösung von 1 Mol p-Diacetylbenzol und 2 Mol p-Dimethylaminobenzaldehyd in Alkohol wird mit wenig starker Natronlauge versetzt. Beim Stehen über Nacht hat die Lösung tiefrote Farbe angenommen. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein rotes Öl ab, das bald erstarrt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 124—125°. Die Stickstoffbestimmungen zeigen, daß nur eine einseitige Kondensation eingetreten ist. Der Körper ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, die Lösungen in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff zeigen grüne Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst orangefarben.

0,1311 g gaben 5,50 ccm N bei 16° und 756 mm Hg, entspr. 4,84 % N.
0,0774 g „ 3,16 ccm N bei 16° „ 756 mm Hg, „ 4,78 „ N.

Ber. für $C_{19}H_{19}O_2N$ (Mol.-Gew. 293): 4,78 % N.

Über einige Derivate des 2,4,6-Trichlorpyrimidins

Von

W. Winkelmann

(Eingegangen am 31. Januar 1927)

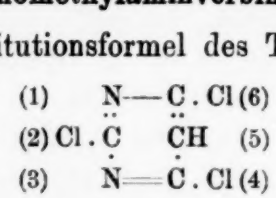
Im Anschluß an eine Arbeit von Büttner[1]) habe ich auf Anregung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. Gabriel die Einwirkung von Methylamin, Anilin und Natriumäthylat auf 2,4,6-Trichlorpyrimidin[2]) untersucht. Dabei habe ich über 20 neue Pyramidinabkömmlinge erhalten, deren Konstitution sich größtenteils ermitteln ließ, wobei sich wiederum die allgemeine Gültigkeit der Gabriel-Colmanschen Regel[3]) erwies. Eine Verbindung besaß ausgesprochenen Selleriegeruch.

A. Trichlorpyrimidin und Methylamin

Methylamin reagiert mit Trichlorpyrimidin noch energischer als Ammoniak: während bei gewöhnlicher Temperatur ein Chlor ersetzt wird, vollzieht sich die Substitution von zwei Chloratomen gegen $NH.CH_3$-Gruppen bei 100°, bei 170—180° entsteht Trimethylaminpyrimidin.

I. Monomethylaminverbindungen

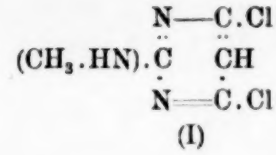
Nach der Konstitutionsformel des Trichlorpyrimidins



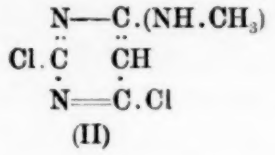
können durch Ersatz eines Chlors durch die Methylamingruppe theoretisch zwei isomere Dichlorkörper entstehen, nämlich

---

[1]) Büttner, Ber. **36**, 2227 (1903).
[2]) Gabriel, Ber. **33**, 3666 (1900); **37**, 3657 (1904).
[3]) Ber. **34**, 1236 (1901).



(I)



(II)

Wenn die $NH.CH_3$-Gruppe in 4-Stellung stünde, so wäre das genau dasselbe, als wenn sie sich, wie in Formel (II), in 6-Stellung befindet, da man ja bekanntlich annehmen muß, daß die Doppelbindungen mit den einfachen in stetem Wechsel begriffen sind.

Als ich bei gewöhnlicher Temperatur auf Trichlorpyrimidin Methylaminlösung einwirken ließ, entstand ein Brei verfilzter, weißer Krystallnädelchen, der sich in zwei Körper (A) und (B) vom Schmp. 164° und 186° zerlegen ließ; für beide ergaben die Analysen die Formel $C_4HN_2Cl_2(CH_3.NH)$.

Darstellung und Trennung der beiden isomeren Dichlorkörper

Zu 6 g Trichlorpyrimidin in 30 ccm Alkohol wurden bei gewöhnlicher Temperatur 8 ccm Methylamin (Lösung von 33%) langsam hinzugetropft. Dabei entstand ein voluminöser, weißer Niederschlag, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde.

Ein Teil (A) dieses Produktes ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und krystallisiert im Destillat, zum Teil schon im Kühler, in schönen Nadeln aus. Ausbeute 1,7 g. Schmp. 164°.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Rückstand (B) zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Benzol oder Essigester den Schmp. 186°. Ausbeute 3 g.

Beide Produkte sublimierten in schönen, sternförmigen Krystallen. Bei einigen Darstellungen hatte der Körper (A) einen niedrigeren, unscharfen Schmelzpunkt. Nachdem er dann aber zur Reinigung mit Äther geschüttelt worden war, schmolz er scharf bei 164°.

Körper (A)	Körper (B)
0,1564 g gaben 0,1917 g CO_2 und 0,0404 g H_2O.	0,1422 g gaben 0,1769 g CO_2 und 0,0370 g H_2O.
0,1036 g „ 20,8 ccm N bei 19° und 761 mm.	0,1122 g „ 22,6 ccm N bei 19° und 763 mm.
0,0958 g „ 0,1533 g AgCl.	0,0814 g „ 0,1322 g AgCl.

Für (A) gef.: 33,45 % C, 2,89 % H, 23,25 % N, 39,59 % Cl.
„ (B) „ 33,94 „ C, 2,91 „ H, 23,37 „ N, 40,18 „ Cl.

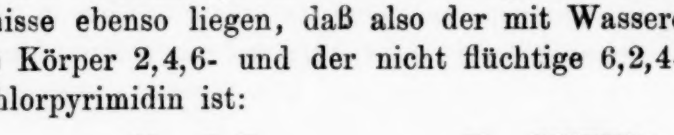
Berechnet für $C_4HN_2Cl_2(NHCH_3)$:
33,71 % C, 2,81 % H, 23,59 % N, 39,89 % Cl.

Es war die Frage zu entscheiden, welchem Produkt die Formel (I) und welchem die Formel (II) zuzuschreiben ist.

Nun hat Büttner[1]) mit Ammoniak unter ähnlichen Bedingungen zwei isomere Aminodichlorpyrimidine erhalten, die bei 221° und bei 270° schmolzen und von denen auch nur das niedriger schmelzende mit Wasserdämpfen flüchtig war. Letzteres konnte er auch aus Malonylguanidin darstellen und dadurch beweisen, daß ihm die Formel (I) entsprechende Konstitution zukommt:

Malonylguanidin — 2,4,6-Amidodichlorpyrimidin, Schmp. 221°

Es ließ sich annehmen, daß bei den Methylaminderivaten die Verhältnisse ebenso liegen, daß also der mit Wasserdämpfen flüchtige Körper 2,4,6- und der nicht flüchtige 6,2,4-Methylamindichlorpyrimidin ist:



Schmp. 164°, mit Wasserdampf flüchtig — Schmp. 186°

Eine Bestätigung dieser Annahme ergeben die folgenden Versuche.

Reduktionsversuche mit 2,4,6-Methylamindichlorpyrimidin, Schmp. 164°

Während es Büttner gelang, durch Kochen mit Zinkstaub und Wasser beide Cl-Atome des 2,4,6-Amidodichlorpyrimidins durch H zu ersetzen, ist es mir bei der Methylamidoverbindung trotz vieler Versuche nicht geglückt. Beim Kochen mit Zink-

[1]) Büttner, Ber. 36, 2227 (1903).

staub und Wasser am Rückflußkühler kondensierte sich der leicht flüchtige Körper im Kühlrohr und blieb dort haften. Um dies zu vermeiden, setzte ich auf 100 ccm Wasser 50 ccm Alkohol hinzu. Aber auch nach mehrstündigem Kochen ließ sich die Ausgangssubstanz fast quantitativ zurückgewinnen. Als ich den Dichlorkörper, in Alkohol gelöst, mit Zinkstaub und unter Turbinieren mit verdünnter Salzsäure versetzte, dann die Lösung vom Zinkstaub abfiltrierte und eindampfte, erhielt ich einen öligen, dunklen Rückstand, aus dem sich weder eine chlorfreie Base, noch die ursprüngliche Substanz isolieren ließen. Reduktionsversuche mit verdünnter Schwefelsäure und Eisenfeile, mit Natriumamalgam und Aluminiumamalgam führten ebenfalls nicht zum Ziel. Ich versuchte nun, durch Kochen mit überschüssigem Natriumjodid ein Cl-Atom oder beide durch J zu ersetzen, in der Annahme, daß sich der entstehende Jodkörper leichter reduzieren lassen müßte. Eine entsprechende Reaktion, die sich durch Kochsalzabscheidung hätte kennzeichnen müssen, fand jedoch nicht statt, sondern der Dichlorkörper blieb unverändert. Auch Kochen mit entfärbter Jodwasserstoffsäure hatte keinen Erfolg. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure wurde kein Reduktionsprodukt, sondern ein Oxyjodmethylaminpyrimidin erhalten; dieser Versuch verlief wie folgt:

2,4,6-Methylamidodichlorpyrimidin und rauchende Jodwasserstoffsäure

1 g Methylamidodichlorpyrimidin (Schmp. 164°) und 5 ccm rauchende Jodwasserstoffsäure, die mit Jodphosphonium entfärbt war, wurden in ein Röhrchen eingeschlossen und zwei Stunden auf 100° erhitzt. Der hierbei entstandene weiße, krystallinische Körper wurde abfiltriert und gewaschen. Er löste sich schwer in heißem Wasser, leicht in verdünntem Alkali und fiel beim Ansäuern mit Essigsäure wieder aus. Beim Erhitzen färbte er sich ein wenig gelb und schmolz bei 230° zu einer dunklen, rotbraunen Flüssigkeit, die sich bei weiterem Erhitzen unter Abgabe von Joddämpfen zersetzte. Die Analysen deuten auf die Formel $C_5H_6N_3JO$, so daß ein 2,4,6-Methylamidooxyjodpyrimidin vorliegt. Ausbeute 0,9 g.

0,1842 g gaben 0,1301 g CO_2 und 0,0398 g H_2O.
0,1546 g „ 22,2 ccm N bei 19° und 755 mm.
0,0954 g „ 0,0910 g AgJ.

Berechnet für $C_5H_6N_3JO$:		Gefunden:
C	23,91	24,25 %
H	2,39	2,42 „
N	16,73	16,49 „
J	50,59	51,56 „

2,4,6-Methylamidodichlorpyrimidin und Natriumäthylat

1 g 2,4,6-Methylamidodichlorpyrimidin in 30 ccm Alkohol wurde mit 6,5 ccm 2 prozent. Natriumäthylatlösung eine Stunde in der Druckflasche auf 100° erhitzt, dann der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand zur Entfernung des Kochsalzes mit Wasser digeriert und abfiltriert.

Das Produkt läßt sich durch Destillieren im Vakuum reinigen; in Alkohol ist es sehr leicht löslich, in Benzol löst es sich etwas weniger leicht und kommt filzartig in weißen Nädelchen wieder heraus. Ausbeute 0,6 g; Schmp. 95°. Der Körper besitzt einen an Küchenkräuter, insbesondere an Sellerie erinnernden Geruch und ist in der Hitze und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Eine quantitative Chlorbestimmung ergab aus

0,1895 g Substanz 0,1469 g AgCl,
d. h. es ist gefunden 19,20 % Cl
und berechnet 18,93 „ Cl für $C_4HN_2Cl(CH_3.NH)(OC_2H_5)$.

Der neue Körper muß also 2,4,6-Methylamidochloräthoxypyrimidin sein.

Reduktion des 6,2,4-Methylamidodichlorpyrimidins (Schmp. 186°)

6,2,4-Methylamidodichlorpyrimidin konnte ich zwar auch nicht direkt reduzieren, doch gelang es, über einen Zwischenkörper die chlorfreie Base zu erhalten. Bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure wurde nämlich ein Chlor der Dichlorverbindung durch Wasserstoff, das andere durch Jod ersetzt, und dieses Methylamidojodpyrimidin ließ sich dann durch Kochen mit Zinkstaub und Wasser in 6-Methylamidopyrimidin überführen.

a) Darstellung des Methylamidojodpyrimidins und seines Jodhydrats

Ich erhitzte 1 g 6,2,4-Methylamidodichlorpyrimidin und 0,5 g roten Phosphor mit 5 ccm Jodwasserstoffsäure eine halbe Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten wurde wenig Wasser hinzugegeben und das Gemenge von Phosphor und einem weißen Krystallpulver durch Filtrieren über Glaswolle von der Jodwasserstoffsäure getrennt. Beim Digerieren des Rückstandes in etwa 25 ccm heißem Wasser, das durch etwas Kalilauge alkalisch gemacht war, lösten sich die Krystalle; die Lösung wurde dann durch Filtrieren vom Phosphor geschieden, und beim Erkalten krystallisierten schöne weiße Nädelchen aus (0,5 g).

Der neue Körper erwies sich als halogenhaltig. Beim Erhitzen zeigte er folgendes Verhalten: er schmolz bei 134—135° zu einer klaren Flüssigkeit, die sich bei höherer Temperatur braun färbte und schließlich unter Abscheidung von Joddämpfen zersetzte.

0,1590 g gaben 0,1598 g AgJ.
0,1270 g „ 19,1 ccm N bei 20° und 769 mm.

Berechnet für $C_4H_2N_2J(NHCH_3)$:		Gefunden:
J	54,04	54,33 %
N	17,86	17,52 „

Es ist also nach der Gleichung:

$$C_4NH_2(NHCH_3)Cl_2 + 3HJ = C_4H_2N_2(NHCH_3)J + 2HCl + 2J$$

das eine Chloratom durch Wasserstoff und das zweite durch Jod ersetzt worden.

Wenn man den Dichlorkörper, statt wie eben angegeben mit Jodwasserstoffsäure eine halbe Stunde auf dem Wasserbade zu erhitzen, mit der Säure eine Stunde über freier Flamme kocht, und nachher die Lösung nicht alkalisch macht, erhält man ein Produkt, das ebenfalls in weißen Nadeln krystallisiert, das aber erst bei 224—225°, und zwar zu einer blutroten Flüssigkeit schmilzt. Die Annahme, daß dieser Körper ein Jodhydrat des soeben beschriebenen Methylamidojodpyrimidins sein müßte, ließ sich durch folgenden quantitativen Versuch erhärten:

0,4186 g des bei 224—225° schmelzenden Körpers wurden in heißem Wasser gelöst, Natriumäthylat hinzugegeben und die

Lösung auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingeengt, wobei sich lange, weiße Krystallnadeln abschieden, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurden.

Sie schmolzen nach dem Trocknen bei 136°. Eine Mischprobe mit dem bei 134—135° schmelzenden Methylamidojodpyrimidin ergab den Schmp. 135°, wodurch die Identität beider Verbindungen erwiesen ist.

Da bei der Darstellung der Jodbase aus dem Jodhydrat mit Natriumäthylat nach folgender Gleichung:

$$C_4H_2N_2J(NHCH_3).HJ + NaOC_2H_5 = NaJ + C_2H_5OH + C_4H_2N_2J(NHCH_3)$$

Jodnatrium entsteht, muß sich das Jod im Filtrat als Jodsilber abscheiden lassen. In der Tat ergab das salpetersauer gemachte Filtrat auf Zusatz von Silbernitratlösung eine Fällung. Es wurden 0,2524 g AgJ festgestellt, das sind 33,88% J; berechnet sind 34,98% als Hydrat gebundenes Jod. Die Differenz von 1,1 g zwischen dem gefundenen und berechneten Jodgehalt ist wohl dadurch zu erklären, daß das Jodhydrat ein wenig freie Base enthalten mag.

b) Reduktion des Methylamidojodpyrimidins zu 6-Methylamidopyrimidin

Durch weiteres Kochen des Methylamidojodkörpers mit Jodwasserstoffsäure ließ sich keine vollständige Reduktion erzielen. Als 0,2 g Methylamidojodpyrimidin eine Stunde mit 2,5 ccm entfärbter Jodwasserstoffsäure gekocht wurden, fand keine Jodabscheidung, also keine Reduktion statt. Nachdem dann die Jodwasserstoffsäure im Vakuum abdestilliert war, blieben kleine Mengen eines krystallinischen Körpers zurück, der sich in Wasser leicht löste und beim Kochen mit Sodalösung Ammoniak entwickelte. Die Pyrimidinverbindung war also zerstört worden.

Mit Zinkstaub und Wasser ließ sich dagegen die Reduktion in folgender Weise bewerkstelligen:

2 g Methylamidojodpyrimidin wurden mit 10 g Zinkstaub und 200 ccm Wasser eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, dann die Lösung vom Zinkstaub abfiltriert, auf wenige ccm eingedampft, festes Kali hinzugegeben und mit Äther extrahiert. Die im Scheidetrichter abgehobene ätherische Lösung ließ beim

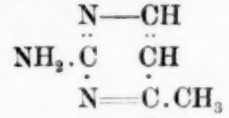
Verdampfen einen weißen, krystallinischen Körper zurück, der im Vakuum destilliert wurde. Ausbeute aus 2 g Jodbase nur: 0,3 g. Schmp. 74—75°.

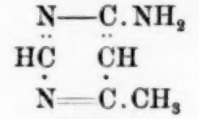
0,0889 g gaben 0,1786 g CO_2 und 0,0492 g H_2O.
0,1287 g „ 43,0 ccm N bei 19° und 755 mm.

Berechnet für $C_5H_7N_3$:		Gefunden:
C	55,05	54,80 %
H	6,41	6,19 „
N	38,53	38,37 „

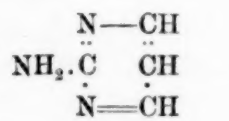
Die Base löst sich leicht in Wasser und färbt rotes Lackmuspapier stark blau. Sie krystallisiert in flachen Blättchen. Ihr Chlorhydrat, das in gefiederten Nadeln krystallisiert, ist in Wasser ebenfalls leicht löslich; das Platinsalz ist schwerer löslich.

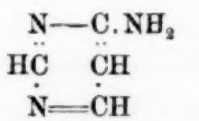
Daß die wäßrige Lösung der Base alkalisch reagiert, ist ein wichtiges Kriterium für ihre Konstitution. Gabriel und Colmann[1]) fanden nämlich bei der Untersuchung der 4-Methylpyrimidine, daß eine NH_2-Gruppe in 6-Stellung dem Pyrimidin gegen Lackmus eine alkalische Reaktion verleiht, während dies bei einer NH_2-Gruppe in 2-Stellung nicht der Fall ist:


neutral


alkalisch

Auch für Büttners[2]) Pyrimidine trifft diese Regel zu; sein 2-Amidopyrimidin reagiert neutral, das 6-Amidopyrimidin stark alkalisch:

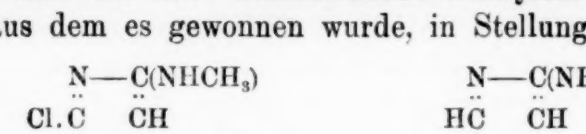

neutral


stark alkalisch

Da mein Methylamidopyrimidin nun auch stark alkalisch reagiert und kein Grund vorhanden ist, daß bei den Methylamidoderivaten die Verhältnisse anders liegen sollten als bei den vorgenannten Amidokörpern, ist aus Analogie zu schließen, daß die Methylamingruppe im Methylamidopyrimidin und somit

[1]) Ber. **34**, 1236 (1901).
[2]) Büttner, Ber. **36**, 2229 und 2232 (1903).

auch in dem bei 186° schmelzenden Methylamidodichlorpyrimidin, aus dem es gewonnen wurde, in Stellung 6 steht:



6,2,4-Methylamidodichlorpyrimidin und Natriumäthylat

Die Dichlorverbindung wurde sowohl mit einem Mol Natriumäthylat auf 100° als auch mit zwei Molen auf 130—140° erhitzt. Dabei wurden ein bzw. beide Chloratome durch die Äthoxygruppe ersetzt.

a) Methylamidochloräthoxypyrimidin

1 g 6,2,4-Methylamidodichlorpyrimidin in 30 ccm Alkohol wurde mit 6,5 ccm 2 prozent. Natriumäthylatlösung eine Stunde in der Druckflasche auf 100° erhitzt, dann der Alkohol auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand mit Wasser digeriert, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert (spitze Nadeln). Der neue Körper sinterte bei 130° und schmolz bei 134°.

Eine Chlorbestimmung ergab aus

0,1204 g Substanz 0,0946 g AgCl.

Berechnet für $C_4HN_2Cl(NHCH_3)(OC_2H_5)$:		Gefunden:
Cl	18,93	19,44 %

Dieses Chlormethylamidoäthoxypyrimidin ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, auch in verdünnten Säuren, aus deren Lösungen es durch Ammoniak wieder gefällt wird.

Ob das Chlor in 2- und die (OC_2H_5)-Gruppe in 4-Stellung oder umgekehrt in 2- die Äthoxygruppe und in 4-Stellung das Cl steht, wurde nicht näher untersucht.

b) Methylamidodiäthoxypyrimidin

0,4 g 6,2,4-Methylamidodichlorpyrimidin (Schmp. 186°) wurden in 10 ccm Alkohol mit 8 ccm 2 prozent. Natriumäthylatlösung 2 Stunden im Schießofen auf 130—140° erhitzt. Die alkoholische Lösung, in der sich ausgeschiedenes Kochsalz

befand, wurde dann auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Wasser digeriert, abfiltriert, mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und im Vakuum destilliert. Ausbeute: 0,4 g. Schmp. 100—102°. Am Kupferdraht konnte kein Halogen mehr nachgewiesen werden.

Der Körper ist in Wasser nicht löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Essigester; er löst sich außerdem leicht in verdünnten Säuren, sogar in Essigsäure, und fällt auf Zusatz von Ammoniak wieder aus.

N-Bestimmung:

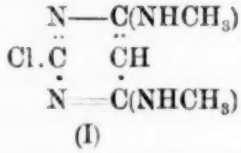
0,1635 g gaben 30,6 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für $C_4HN_2(NHCH_3)(OC_2H_5)_2$:		Gefunden:
N	21,31	21,80 %

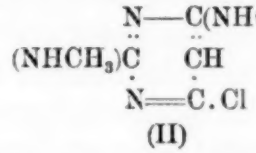
Es ist also 6,2,4-Methylamidodiäthoxypyrimidin entstanden.

II. Dimethylamidochlorpyrimidin

Beim Ersatz von zwei Chloratomen im Trichlorpyrimidin durch zwei Methylamingruppen sind wiederum zwei Fälle möglich: die Methylamingruppen können entweder die 4- und 6-Stellungen oder die 2- und 6-Stellungen besetzen, so daß ein Körper von der Konstitution (I) oder der Konstitution (II) oder vielleicht ein Gemisch beider entstehen kann:

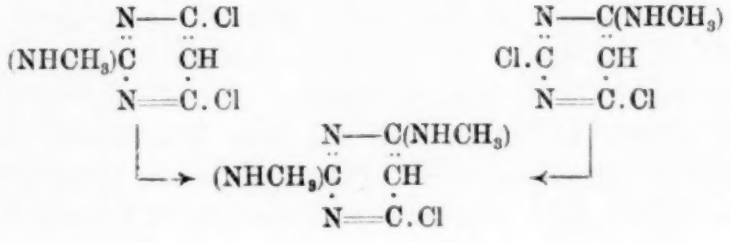


(I)



(II)

Nun wurde durch weitere Einwirkung von Methylamin aus beiden oben beschriebenen isomeren Dichlormethylamidopyrimidinen ein einheitlicher Körper vom Schmp. 133° erhalten, dessen Analysen auf die Formel $C_4HN_2(NHCH_3)_2Cl$ stimmten. Dieser Körper muß demnach die Konstitution (II) besitzen:



Darstellung des 4,2,6-Chlordimethylamidopyrimidins

1,2 g 2,4,6-Methylamidodichlorpyrimidin (Schmp. 165°) wurden mit 3,5 ccm alkoholischer Methylaminlösung (33 %) eine Stunde im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, dann der Alkohol auf dem Wasserbade weggedampft, der Rückstand mit etwas Wasser aufgekocht und heiß vom Ungelösten abfiltriert. Der beim Erkalten aus dem Filtrat sich abscheidende krystallinische Niederschlag wurde abgesaugt und noch einmal aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute: 0,3 g; Schmelzpunkt des neuen Körpers: 133°.

0,0827 g gaben 0,0693 g AgCl.
0,0978 g „ 27,2 ccm N bei 23° und 774 mm.

Berechnet für $C_4HN_2(NHCH_3)_2Cl$:		Gefunden:
Cl	20,58	20,73 %
N	32,47	32,19 „

Der Versuch wurde mit dem isomeren Dichlormethylamidopyrimidin (Schmp. 186°) wiederholt. Das hierbei erhaltene Produkt schmolz ebenfalls bei 133°. Auch eine Mischprobe mit dem im vorigen Versuch erhaltenen Körper zeigte den Schmp. 133°, d. h. die beiden Verbindungen sind identisch.

Die geringe Ausbeute erklärt sich dadurch, daß neben dem Dimethylamidochlorpyrimidin teilweise das weiter unten beschriebene Trimethylamidopyrimidin entsteht, das sich durch seine Fluorescenzwirkung im Filtrat zu erkennen gibt.

Löst man die Base in Alkohol und gibt wenig rauchende Salzsäure hinzu, so fällt in Nadeln ein Chlorhydrat aus, das bei 266—268° schmilzt, sich in Wasser leicht löst und auf Zusatz von Ammoniak wieder Chlordimethylamidopyrimidin ergibt.

Reduktion des 4,2,6-Chlordimethylamidopyrimidins

0,8 g Chlordimethylamidopyrimidin in 50 ccm absolutem Alkohol wurden mit 4 g Zinkstaub versetzt, dann wurde unter Turbinieren bei etwa 55° langsam (innerhalb einer Stunde) 8 ccm Salzsäure (1 : 1) hinzugetröpfelt. Die Lösung wurde heiß vom Zinkstaub abfiltriert und auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft, der zurückgebliebene dicke Brei auf Ton gestrichen, dann in einer Porzellanschale mit wenig Wasser,

konzentrierter Kalilauge und schließlich mit festem Kali digeriert, wobei sich ein gelbliches, dickes Öl abschied, das bald fest wurde. Nachdem es, auf Ton getrocknet, im Vakuum destilliert worden war, zeigte es sich halogenfrei. Ausbeute: 0,3 g. Schmp. 129—130°.

0,1230 g gaben 0,2359 g CO_2 und 0,0830 g H_2O.
0,1170 g „ 40,0 ccm N bei 15,5° und 756 mm.

Berechnet für $C_6H_{10}N_4$:		Gefunden:
C	52,16	52,34 %
H	7,25	7,55 „
N	40,58	39,96 „

Die wäßrige Lösung der Base reagiert stark alkalisch. Ihr Chlorhydrat, das in moosförmigen Büscheln krystallisiert, ist leicht löslich; das Nitrat bildet blättchen- und wetzsteinartige Krystalle und löst sich weniger leicht; das Platinsalz ist schwer, das Pikrat in Wasser fast gar nicht löslich.

III. 2,4,6-Trimethylamidopyrimidin

Beim Behandeln des Methylamidodichlorpyrimidins mit einem Überschuß von Methylamin bei 170—180° wurde das gesamte Chlor durch Methylaminreste ersetzt.

1 g 2,4,6- oder 6,2,4-Methylamidodichlorpyrimidin wurden mit 5 ccm alkoholischer Methylaminlösung von 33 % 3 Stunden lang im Schießofen auf 170—180° erhitzt und die entstandene gelbe Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Die zurückgebliebene, zähe Masse wurde in wenig Wasser aufgenommen und mit starker Kalilauge versetzt, wobei sich ein Öl abschied, das in Äther nicht löslich war, mit Essigester sich jedoch aufnehmen ließ. Nach dem Verdampfen des Essigesters blieb ein dickes, gelbes Öl zurück, das nicht krystallinisch erhalten werden konnte, auch nicht nach dem Destillieren im Vakuum. Am Kupferdraht konnte kein Halogen mehr nachgewiesen werden

Das Öl löst sich leicht in Wasser. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch. Verdünnte wäßrige Lösungen oder Spuren der Substanz in konzentrierter Schwefelsäure zeigten schöne Fluorescenz. Mit Salpetersäure, Bromwasserstoffsäure und Salzsäure bildet die Base Salze, die alle, besonders das Nitrat, in Wasser leicht löslich sind. Das Pikrat, welches

leuchtend gelb gefärbt ist, krystallisiert in langen, dünnen Nadeln; es ist selbst in heißem Wasser sehr schwer löslich. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen wird es bei etwa 210° dunkler und schmilzt bei 232—235° zu einer tiefschwarzen Flüssigkeit. Die Lösung des Chlorhydrats gibt mit Platinchlorid ein gelbes Platinsalz, das in kleinen kurzen Stäbchen krystallisiert und in Wasser, wenn auch etwas schwer, löslich ist.

Das auf dem Wasserbade eingetrocknete Chlorhydrat wurde auf Ton gestrichen und aus Eisessig umkrystallisiert. Es sinterte bei 180° und schmolz unter Aufschäumen bei 210°, löste sich leicht in Wasser.

Analyse des Chlorhydrats:

0,2101 g gaben 0,2430 g AgCl.

Berechnet für $C_4HN_2(NHCH_3)_3.2HCl$:		Gefunden:
Cl	29,58	28,62 %

Analyse des Pikrats:

0,1100 g gaben 26,5 ccm N bei 18° und 760 mm.

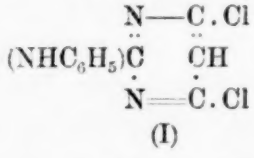
Berechnet für $C_{13}H_{16}N_8O_7$:		Gefunden:
N	28,28	27,72 %

B. Trichlorpyrimidin und Anilin

Auch der Anilinrest C_6H_5NH— vermag je nach den Bedingungen, unter denen man Anilin auf Trichlorpyrimidin einwirken läßt, ein, zwei oder alle drei Chloratome zu ersetzen.

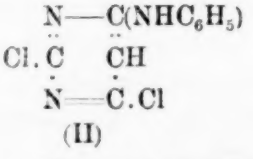
I. Monoanilidodichlorpyrimidin

Bei Ersatz eines Chlors durch die Anilidogruppe wurden von den beiden möglichen Isomeren



(I)

und



(II)

nur eines erhalten. Dieses war mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und ließ sich über einen Jodkörper zur chlorfreien Base reduzieren, die stark alkalisch reagierte. Infolgedessen muß man nach der von Gabriel und Colman aufgestellten Regel[1]) annehmen, daß sich die Anilingruppe in 6-Stellung

[1]) Vgl. S. 299 und 314.

befindet, und daß dem erhaltenen Monoanilidodichlorpyrimidin die Konstitution (II) zukommt.

Darstellung des 6,2,4-Anilidodichlorpyrimidins

2 g Trichlorpyrimidin in 10 ccm absolutem Alkohol wurden mit 2 g Anilin versetzt, wobei schwache Erwärmung des Reaktionsgemisches eintrat. Nach 2 stündigem Stehen wurde Wasserdampf hindurchgeblasen, der zurückbleibende Krystallbrei aus wenig Alkohol umkrystallisiert und auf Ton getrocknet. Ausbeute: 1,2 g; Schmp. 137—138°.

0,1316 g gaben 0,1545 g AgCl.
0,1674 g „ 25,6 ccm N bei 18° und 764 mm.

Berechnet für $C_4HN_2Cl_2(NHC_6H_5)$:		Gefunden:
Cl	29,52	29,05 %
N	17,50	17,83 „

Dieses Anilidodichlorpyrimidin ist in Wasser unlöslich, in Schwefelkohlenstoff schwer, in Alkohol, Äther, Essigäther, Benzol, Eisessig leicht löslich.

Reduktion des 6,2,4-Anilidodichlorpyrimidins

Durch Kochen mit Zinkstaub und Alkohol von 66 % wurde die Substanz nicht verändert. Auch als in die Mischung unter Turbinieren Salzsäure eingetröpfelt wurde, konnte kein Reduktionskörper erhalten werden. Dagegen wurde mit Jodwasserstoffsäure, wie beim 6,2,4-Methylamidodichlorpyrimidin, ein Jodkörper erhalten, der sich mit Zinkstaub zu 6-Anilidopyrimidin reduzieren ließ.

a) Anilidojodpyrimidin

1 g Anilidodichlorpyrimidin (Schmp. 137—138°) wurde mit 8 ccm Jodwasserstoffsäure und 0,7 g rotem Phosphor 20 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde der Brei von rotem Phosphor und der entstandenen Krystallmasse über Glaswolle abfiltriert, in 50 ccm heißem Wasser digeriert, vom Phosphor abfiltriert und das Filtrat ammoniakalisch gemacht. Nach kurzer Zeit schieden sich verfilzte, weiße Krystalle ab, die abgesaugt wurden, als die Lösung vollständig erkaltet war. Ausbeute: 0,3—0,4 g. Der Körper schmolz bei 166° zu einer klaren Flüssigkeit, die bei höherer Temperatur

sich bräunlich und schließlich dunkelrot färbte (Jodabscheidung). Nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol ergab eine Halogenbestimmung mit

0,1041 g Substanz 0,0841 g AgJ.

Berechnet für $C_4H_2N_2J(NH.C_6H_5)$:		Gefunden:
J	42,77	43,67 %

Die Analyse deutet auf Anilidojodpyrimidin hin.

b) 6-Anilidopyrimidin

1,2 g Anilidojodpyrimidin wurde mit 6 g Zinkstaub und 180 ccm Alkohol von 66 % $1^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht, dann heiß vom Zinkstaub abfiltriert und auf ein kleines Volumen eingedampft. Beim Hinzufügen von festem Kali schied sich eine körnige Masse ab, die über Glaswolle abfiltriert und auf Ton getrocknet, dann durch Destillieren im Vakuum gereinigt wurde. Ausbeute: 0,5 g. Schmp. 142—143°. Am Kupferdraht konnte kein Halogen mehr erkannt werden. Die wäßrige Lösung reagierte stark alkalisch.

0,1480 g gaben 0,3780 g CO_2 und 0,0651 g H_2O.
0,1328 g „ 27,6 ccm N bei 18° und 758 mm.

Berechnet für $C_{10}H_9N_3$:		Gefunden:
C	70,18	69,68 %
H	5,26	4,92 „
N	24,56	24,06 „

Nach Analysen und Eigenschaften ist der neue Körper demnach als 6-Anilidopyrimidin anzusprechen. Das Chlorhydrat der Base bildet leicht lösliche, flache Tafeln, das Chloroplatinat kleine Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind.

II. Salzsaures Dianilidochlorpyrimidin

Das oben beschriebene Dimethylamidochlorpyrimidin war nur in schlechter Ausbeute erhalten worden, aber noch schwieriger gestalteten sich die Versuche zur Bereitung der entsprechenden Dianilidochlorverbindung.

a) 2 g Trichlorpyrimidin in 10 ccm Alkohol wurden mit 4 g Anilin versetzt und $1^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten schied sich nach einigem Stehen eine weiße Krystallmasse ab, die abgesaugt wurde. Die alkoholische

Mutterlauge wurde eingedampft. Dabei blieb ein fester Rückstand, der in der Hauptsache aus Anilinchlorhydrat bestand. Der Krystallbrei wurde in Wasser, das mit Kalilauge versetzt war, gekocht und nach dem Abkühlen wieder abgesaugt und getrocknet.

Das auf diese Weise gereinigte Produkt ist in Wasser nicht löslich, in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich, auch in Alkohol, aus dem es nur langsam wieder auskrystallisiert. Besser löst es sich in Eisessig. Am Kupferdraht erweist es sich als halogenhaltig.

Trotzdem die Substanz mehrmals aus Alkohol und Eisessig umkrystallisiert worden war, zeigte sie keinen guten Schmelzpunkt; schon bei etwa 140° war teilweise Sinterung zu bemerken, während die Hauptsache erst bei 246—248° schmolz. Danach liegt ein Gemisch vor. Auf der Suche nach einem anderen Lösungsmittel wurde ein eigentümliches Verhalten gegen Essigester gefunden, das in folgendem Versuch beschrieben werden soll.

b) 4 g des im vorigen Versuch a) erhaltenen Produktes wurden in etwa 30 ccm Essigester geschüttelt. Dabei trat zunächst Lösung ein, doch nach kurzer Zeit schied sich ein weißer, voluminöser Krystallbrei ab, der abgesaugt wurde (1,7 g) und sich aus Eisessig umkrystallisieren ließ. Der Schmelzpunkt war aber immer noch nicht einheitlich.

Eine Probe dieser Substanz wurde nun im Reagenzglas mit Alkohol gekocht und Kalilauge hinzugegeben, wobei einen Augenblick Lösung und dann Kochsalzabscheidung stattfand. Beim Zusatz von Wasser fiel ein milchiger Niederschlag aus, der sich beim längeren Stehen zusammenballte und abfiltriert wurde. Nach der Vakuumdestillation war er halogenfrei, schmolz bei 204° und erwies sich als das weiter unten beschriebene Trianilidopyrimidin.

Da aus dem Essigester nur 1,7 g wieder auskrystallisiert waren, wurde die Essigestermutterlauge eingedampft. Dabei blieb eine zähe, sehr klebrige, gelbe Masse zurück, die nicht krystallisierte, sich aber leicht in Alkohol löste und beim Zusatz von konzentrierter Salzsäure einen krystallinischen Körper gab, der sich aus Alkohol umlösen ließ, bei 215° sinterte und bei 220° schmolz.

Halogenbestimmung (Aufschluß im Bombenrohr):

0,0942 g gaben 0,0767 g AgCl.

Berechnet für $C_4HN_2Cl(NHC_6H_5)_2.HCl$:		Gefunden:
Cl	21,32	20,14 %

Nach der Analyse scheint also ein Dianilidochlorpyrimidinchlorhydrat vorzuliegen. Dasselbe Produkt konnte ich auf folgende Weise erhalten:

c) 2 g Anilidodichlorpyrimidin (Schmp. 137°) wurden in 20 ccm Alkohol mit 1,5 g Anilin zunächst 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Eine Probe, die zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit Wasserdampf behandelt und aus Alkohol umkrystallisiert wurde, schmolz bei 137° und erwies sich somit als unveränderliche Substanz. Als darauf die Hauptmenge in der Druckflasche 2 Stunden auf 100° erhitzt und dann Wasserdampf hindurchgeblasen wurde, blieb ein dunkles, öliges Produkt zurück, das sich nicht krystallisieren ließ. Es löste sich aber leicht in Alkohol, und beim Zusatz von etwas rauchender Salzsäure zur alkoholischen Lösung entstand ein krystallinischer Körper, der bei 215° sinterte und bei 222° schmolz, sich also ebenso wie das vorhin beschriebene Dianilidochlorpyrimidinchlorhydrat verhielt. Eine Mischprobe dieser beiden Verbindungen schmolz bei 220—222°, das heißt die Verbindungen sind identisch. Versuche, aus diesem Chlorhydrat die freie Base krystallinisch zu erhalten, hatten keinen Erfolg.

III. 2,4,6-Trianilidopyrimidin

1 g Trichlorpyrimidin und 5 g Anilin wurden $1^1/_2$ Stunde auf 180—190° erhitzt, dann das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgeblasen und der feste Rückstand abfiltriert. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig wurde er mit Kalilauge gekocht, abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum destilliert. Der Körper zeigte sich dann halogenfrei und schmolz bei 205°. In Äthylalkohol ist er sehr schwer, leichter in Amylalkohol löslich.

0,1331 g gaben 0,3659 g CO_2 und 0,0674 g H_2O.
0,1521 g „ 24,4 ccm N bei 19° und 764 mm.

Berechnet für $C_4HN_2(NH.C_6H_5)_3$:		Gefunden:
C	74,78	75,01 %
H	5,38	5,67 „
N	19,83	18,99 „

Kocht man die Base mit Alkohol und gibt dann wenig konzentrierte Salzsäure hinzu, so tritt für einen Augenblick Lösung ein, gleich darauf scheidet sich aber ein Chlorhydrat in schönen, spitzen Nadeln ab, das schon beim Kochen mit Wasser wieder in die Base und Salzsäure zerlegt wird. Trianilidopyrimidin ist also eine sehr schwache Base.

C. Trichlorpyrimidin und Natriumäthylat

Bei der Behandlung von Trichlorpyrimidin mit Natriumäthylat konnten die drei Halogenatome nacheinander gegen Äthoxylgruppen ersetzt werden.

Die Monoäthoxyverbindung entstand, als Trichlorpyrimidin mit der berechneten Menge Natriumäthylat unter Eiskühlung langsam versetzt wurde. Es ist ein farbloses Öl vom Siedepunkt 235°.

Diäthoxychlorpyrimidin wurde erhalten, als ich auf 1 Mol Trichlorpyrimidin 2 Mole Natriumäthylat bei Zimmertemperatur einwirken ließ, und zwar ebenfalls als farbloses Öl, das bei 248° siedete.

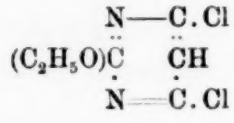
Es war außerordentlich schwer, diese beiden Körper analysenrein zu bekommen. Da ihre Entstehungsbedingungen sich wenig unterscheiden, bildeten sich immer beide Produkte gleichzeitig und da ihre Siedepunkte nahe beieinander liegen, ließen sie sich durch Destillieren nur unvollkommen trennen. So ergaben z. B. die Chlorbestimmungen von drei Präparaten des Monoderivats 32,5%, 39,1% und 41,7% Cl statt der theoretischen Menge von 36,8% Cl. Die Reinigung gelang erst, als das Gemisch in Eis–Kochsalzmischung abgekühlt wurde, wobei es zu einem weißen, öldurchsetzten Krystallbrei erstarrte, der dann bei Frostwetter (minus 4° C) längere Zeit auf Ton belassen wurde. Die Krystalle blieben nach dieser Behandlung bis etwa 25° bzw. 18—20° fest, während sie vorher schon unter 0° wieder flüssig wurden.

Triäthoxypyrimidin ließ sich erhalten, als Trichlorpyrimidin mit einem Überschuß von Natriumäthylat 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht wurde. Es ist ein farbloses Öl, das bei 255—256° siedet und in Eiswasser zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die bei 10° schmilzt.

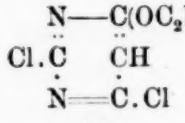
Im folgenden sollen außer den Darstellungen dieser drei Athoxyverbindungen einige Versuche angegeben werden, die zur Aufklärung ihrer Konstitution dienten.

I. Äthoxydichlorpyrimidin

Theoretisch sind zwei Äthoxydichlorpyrimidine zu erwarten, nämlich (I) 2,4,6- und (II) 6,2,4-Äthoxydichlorpyrimidin:

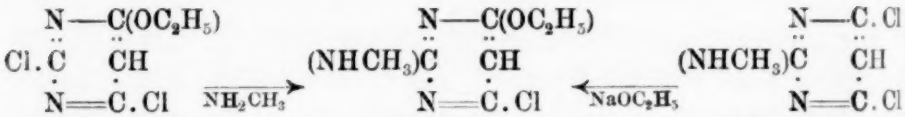


(I)



(II)

Es wurde jedoch nur eines der beiden Isomeren erhalten, nämlich das schon vorhin erwähnte Öl vom Sdp. 235°. Um zu entscheiden, ob diesem Körper die Formel (I) oder (II) zukommt, wurde er mit Methylamin behandelt. Dabei gewann ich das auf S. 296 beschriebene, aus 2,4,6-Methylamidodichlorpyrimidin (IV) und Natriumäthylat erhältliche 2,4,6-Methylamidochloräthoxypyrimidin (III). Somit steht im Äthoxydichlorpyrimidin die Äthoxygruppe in Stellung 6:



Sdp. 235° (II) — Schmp. 95° (III) — Schmp. 164° (IV)

Darstellung des 6,2,4-Äthoxydichlorpyrimidins

6 g Trichlorpyrimidin in 50 ccm absolutem Alkohol wurden unter sorgfältiger Eiskühlung mit 0,8 g Natrium in 20 ccm Alkohol langsam versetzt und über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Beim Hinzufügen von Wasser löste sich zunächst das ausgeschiedene Kochsalz, dann schied sich ein farbloses Öl ab, welches ausgeäthert wurde. Dieses Öl zeigte keinen scharfen Siedepunkt. Als es jedoch in Eis–Kochsalzmischung zum Erstarren gebracht und in der Kälte (bei etwa −4° C) auf Ton gestrichen worden war, siedete es einheitlich bei 235° (unkorr.). Schmp. etwa 25°.

Cl-Bestimmung:
0,1328 g gaben 0,1980 g AgCl.

Berechnet für $C_4HN_2Cl_2(OC_2H_5)$:		Gefunden:
Cl	36,79	36,89 %

6,2,4-Äthoxydichlorpyrimidin und Methylamin

Zu 1 g Äthoxydichlorpyrimidin (Sdp. 235°) wurden 5 ccm alkoholisches Methylamin (Lösung von 33%) gegeben. Dabei trat starke Wärmeentwicklung ein, so daß der Alkohol zu sieden anfing; beim Erkalten erstarrte das Ganze dann zu einem Brei feiner, weißer Nadeln, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und schließlich aus Benzol umkrystallisiert wurden. Schmp. 96°. Eine Mischprobe mit dem auf S. 296 beschriebenen 2,4,6-Methylamidochloräthoxypyrimidin schmolz ebenfalls bei 96°, woraus die Identität beider Verbindungen folgt. Die Bruttoformel des Methylamidochloräthoxypyrimidins wurde für die vorliegende Substanz außerdem durch folgende Analyse bestätigt:

0,1014 g gaben 0,0770 g AgCl.

Berechnet für $C_4HN_2Cl(NHCH_3)(OC_2H_5)$:		Gefunden:
Cl	18,93	18,78 %

Umwandlung des 2,4,6-Diäthoxychlorpyrimidins in Uracil

Zu 4 g 2,4,6-Diäthoxychlorpyrimidin in 75 ccm Alkohol gab ich 15 g Zinkstaub und bei 50—60° unter Turbinieren tropfenweise 32 ccm konzentrierte Salzsäure. Dann wurde heiß vom Zinkstaub abfiltriert, im Vakuum bei etwa 45° der Alkohol abdestilliert, der ölige Kolbeninhalt mit wenig Wasser in eine Porzellanschale gespült und starke Kalilauge hinzugegeben, wobei sich ein Öl abschied. Dieses Öl wurde ausgeäthert; nach dem Abdampfen des Äthers reagierte es stark alkalisch, hatte einen manchen Abkömmlingen des Trichlorpyrimidins eigentümlichen Geruch, schien aber auch ein wenig nach Ammoniak zu riechen. Es wurde daher durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Salzsäure neutralisiert und darauf Wasserdampf hindurchgeblasen.

Das mit Wasserdämpfen übergehende, farblose Öl war halogenfrei, löste sich ein wenig in Wasser und zeigte sich

gegen Lackmuspapier neutral. Es gab mit Sublimat eine weiße Fällung, mit Salzsäure ein sehr leicht lösliches Chlorhydrat (kleine Stäbchen), mit Pikrinsäure ein in Blättchen krystallisierendes, schwer lösliches Pikrat, das im Schmelzpunktsröhrchen bei 97° sinterte und bei 102° schmolz. In Eis-Kochsalzmischung wurde die Base fest, schmolz aber schon bei Handwärme.

Die Ausbeute war sehr schlecht, weil ein Teil des Diäthoxychlorpyrimidins bei der Reduktion unter Aufspaltung des Pyrimidinringes zersetzt worden war, wie die Bildung von NH_3 verriet. Da die erhaltene Menge der Base zu gering war, um sie zu fraktionieren, habe ich ihr gut krystallisierendes Pikrat analysiert:

0,1229 g gaben 18,5 ccm N bei 16° und 763 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{15}N_5O_9$:		Gefunden:
N	17,63	17,70 %

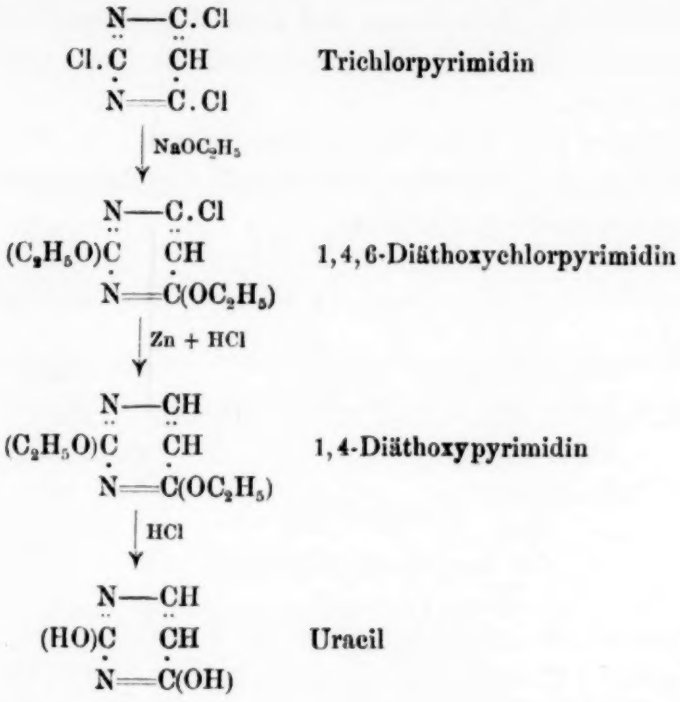
Bei der Reduktion ist also in der Tat Diäthoxypyrimidin, $C_4H_2N_2(OC_2H_5)_2$, erhalten worden.

Eine Probe dieses Diäthoxypyrimidins wurde nun mit starker Salzsäure in einem Präparatenröhrchen eine Stunde auf 100° erhitzt. Beim Öffnen des Röhrchens konnte entweichendes Chloräthyl beobachtet werden. Nach dem Eindampfen der Reaktionsflüssigkeit verblieb ein fester Körper, der sich aus heißem Wasser umkrystallisieren ließ. Beim Erhitzen fing er gegen 300° an dunkel zu werden und zersetzte sich bei 333° (unkorr.) unter Aufschäumen. Er verhielt sich also wie Uracil.[1]) Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit reinem Uracil bestätigte die Identität. Somit ergeben sich folgende Übergänge (vgl. die Formeln S. 313).

III. 2,4,6-Triäthoxypyrimidin

Zu 5 g 2,4,6-Trichlorpyrimidin in 50 ccm Alkohol gab ich 100 ccm Natriumäthylatlösung (2%) und kochte das Ganze 8 Stunden am Rückflußkühler. Darauf wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und das dabei ausfallende farblose Öl mit Äther extrahiert. Ausbeute: 3 g; Sdp. 255—256° (unkorr., bei 751 mm). Das Öl erwies

[1]) Vgl. E. Fischer u. G. Roeder, Ber. 34, 3761 (1901).



sich als halogenfrei und erstarrte in Eiswasser zu einer weißen, krystallinischen Masse (feine Nadelbüschel), die bei 10° schmolz.

0,1355 g gaben 0,2887 g CO_2 und 0,0915 g H_2O.
0,1004 g „ 11,4 ccm N bei 17° und 750 mm.

Berechnet für $C_4HN_2(OC_2H_5)_3$:		Gefunden:
C	56,61	56,11 %
H	7,54	7,55 „
N	13,21	13,3 „

Zum Schluß soll noch ein Versuch beschrieben werden, durch den ein Übergang von den Äthoxyderivaten des Trichlorpyrimidins zu den im Abschnitt A behandelten Methylamidoverbindungen gegeben wird, und durch den ferner die Konstitution des einen der beiden isomeren Dichlormethylamidopyrimidine einwandfrei bewiesen wird.

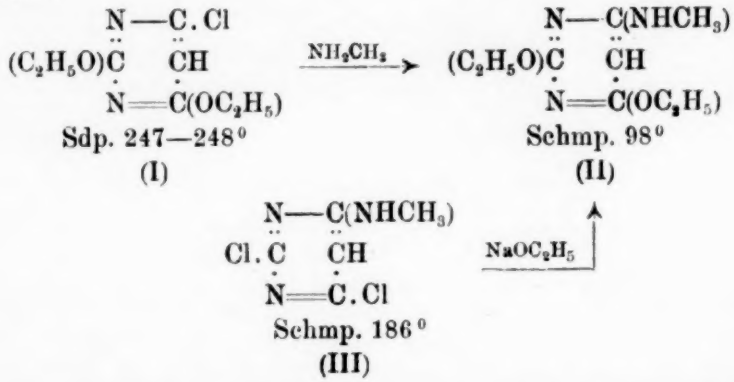
2,4,6-Diäthoxychlorpyrimidin und Methylamin

0,5 g 2,4,6-Diäthoxychlorpyrimidin (Sdp. 247—248°) wurden mit 2 ccm einer alkoholischen Methylaminlösung von 33 % im geschlossenen Röhrchen 2 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Öffnen wurde der Inhalt herausgespült, der Alkohol und

das überschüssige Methylamin auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand mit Wasser digeriert, abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert.

Er zeigte sich dann halogenfrei, schmolz bei 98°, ebenso eine Mischprobe mit dem auf S. 301 beschriebenen 6, 2, 4-Methylamidodiäthoxypyrimidin.

Das 2, 4, 6-Diäthoxymethylamidopyrimidin ist somit aus Diäthoxychlorpyrimidin und aus Dichlormethylamidopyrimidin erhältlich:



Für Diäthoxychlorpyrimidin steht die Konstitutionsformel (I) fest, da es sich in Uracil überführen ließ; folglich muß das aus ihm dargestellte Diäthoxymethylamidopyrimidin die Konstitution (II) und das bei 186° schmelzende Dichlormethylamidopyrimidin, aus dem die Verbindung (II) ebenfalls erhalten wurde, die Konstitution (III) haben. Die zuerst aus Analogiegründen gemachte Annahme[1]) findet hiermit also volle Bestätigung, und weiter wird durch diese Konstitutionsbestimmung ein neuer experimenteller Beweis für die allgemeinere Gültigkeit der Gabriel-Colmanschen Regel[2]) gegeben.

[1]) Vgl. S. 294. [2]) Vgl. S. 299.

Mitteilungen aus dem Organischen Laboratorium des Instituts für Volksbildung in Charkow. Wissenschaftliche Abteilung für organische Chemie

Über die Rolle des Wassers bei der Reaktion zwischen α-Oxyden und Ammoniak oder Aminen

Von

K. Krassusky

(Eingegangen am 18. Februar 1927)

Ludwig Knorr[1]) hat festgestellt, daß trockenes Ammoniak und trockene Amine mit Äthylenoxyd nicht oder in einigen Fällen wenigstens nur sehr schwer reagieren, während die Umsetzung mit wäßrigen Lösungen leicht verläuft.

Dieser Satz Knorrs wurde von mir durch Versuche mit Trimethyl-äthylenoxyd[2]) bestätigt. Mit trockenem Ammoniak reagierte das Trimethyl-äthylenoxyd beim Erwärmen nicht, während die Reaktion mit wäßrigem Ammoniak sogar bei Zimmertemperatur verlief. Der ausgeschiedene Aminoalkohol, $(CH_3)_2C(OH).CH(NH_2).CH_3$, bildete bei weiterer Einwirkung von Trimethyl-äthylenoxyd ein sekundäres Dioxyamin, $[(CH_3)_2COH—CH—CH_3]_2NH$. Der Versuch zeigte, daß ohne Wasser oder bei geringem Zusatz davon die Reaktion äußerst schwer verläuft; dagegen wird sie in Gegenwart von einem Molekül Wasser auf ein Molekül Aminoalkohol bei 100° im Verlauf von 8 Stunden vollständig.

Das Produkt aus 9 g Trimethyl-äthylenoxyd und 10,4 g $(CH_3)_2COH.CH.NH_2.CH_3$, kondensiert in Gegenwart von Spuren von Wasser, ergab nach zwei Destillationen folgende Fraktionen: 1. 7,35 g bis 90°, 2. 5,35 g von 145—160°, 3. 1,75 g von 240 bis 254°. Bei weiterer dauernder Erwärmung des Gemisches

[1]) Ber. **32**, 729 (1899).
[2]) Ж **40**, 157 (1908).

der beiden ersten Fraktionen wurde noch etwas sekundäres Oxyamin vom Sdp. 240—254° abgeschieden.

8,6 g Trimethyl-äthylenoxyd, 10,3 g Aminoalkohol und 1,8 g Wasser wurden bei 100° 8 Stunden erwärmt. Nach der zweiten Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten: 1. bis 103° ging Wasser vermischt mit Oxyd, 2. von 103—248° einige Tropfen, 3. von 248—254° 15,2 g sekundäres Dioxyamin über.

Neuerdings ist der Kreis der entsprechenden Beobachtungen auf Trimethyl-äthylenoxyd mit Diäthylamin[1]), Äthylenoxyd sowie Trimethyl-äthylenoxyd mit Piperidin[2]) und Isobutylenoxyd mit Diäthylamin[3]) usw. erweitert worden. In allen Fällen, in denen zur Reaktion viel Wasser genommen wurde, oder Ammoniak und Amine in 33 prozent. wäßriger Lösung reagierten und die Umsetzung sogar erst beim Erwärmen verlief, wurden keine Glykole erhalten, obgleich viele Oxyde, wie z. B. Isobutylenoxyd, sich sogar schon bei Zimmertemperatur außerordentlich energisch mit Wasser zu Glykol vereinigen. Die immerhin mögliche Bildung von Glykolen als Zwischenprodukte wurde von mir durch folgenden Versuch ausgeschlossen: 5,7 g $(CH_3)_2COH.CH.NH_2.CH_3$, Sdp. 156—158°, wurden mit 6 g Trimethyl-äthylenglykol, Sdp. 176 bis 178°, in einer Röhre eingeschmolzen und 8 Stunden lang auf 100° erwärmt. Der ganze Röhreninhalt destillierte unterhalb 179°. Ein sekundäres Dioxyamin vom Sdp. 252—254° wurde nicht erhalten. Bei mehrfacher Wiederholung erhielt man dasselbe Resultat.

Folglich muß man annehmen, daß die Wirkung des Wassers bei dieser Reaktion sich auf das Ammoniak oder die Amine erstreckt. Das nahm schon Knorr an, der diese Reaktion als erster deutete. Er machte die Voraussetzung, daß ammoniakhaltiges Wasser negative Ionen $\bar{N}H_2$ oder $NH_3.\bar{O}H$ enthielt, durch deren Anlagerung an das Oxyd der Aminoalkohol entstände:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}\!\!>\!O + \frac{\bar{N}H_3OH}{\overset{+}{N}H_4} = \begin{array}{l} CH_2NH_3OH \\ | \\ CH_2ONH_4 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2NH_3OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + NH_3$$

[1]) Ukrainsky Chemitschny Journal **1**, 68 (1925).
[2]) Vgl. unten K. Krassusky u. K. Kossenko.
[3]) Vgl. unten K. Krassusky u. A. Stepanoff.

Die Vermutung Knorrs, daß die erhaltenen Aminoalkohole als Hydrate gebildet würden, ist vollkommen zutreffend. Es gelang mir[1]), ein Hydrat mit nicht nur einem, sondern 6 Mol. Wasser bei dem Aminoalkohol $(CH_3)_2COH.CNH_2(CH_3)_2$ auszuscheiden. Trotzdem schien es mir nicht notwendig, der Annahme Knorrs, daß ammoniakhaltiges Wasser negative Ionen $\bar{N}H_2$ und $NH_3\bar{O}H$ enthält, beizustimmen, sondern ich zog vor[2]), diese Reaktion ohne die Ionentheorie zu erklären. Ich nahm an, daß die Oxyde das Hydrat des Ammoniumoxyds oder seine Substitutionsprodukte addieren. Wenn man die Produkte von Additionen an ungesättigte Verbindungen oder an α-Oxyde überblickt, so sieht man, daß in den meisten Fällen Wasserstoff an das eine Atom gebunden wird und daß der Rest des Moleküls an das andere Atom gebunden wird:

H	H	H	H	H
H	OH	Cl	HSO_4	$OOCCH_3$

nur höchst selten, wie z. B. im Falle der unterchlorigen Säure, verläuft die Anlagerung von wasserstoffhaltigen Verbindungen so, daß einerseits die Hydroxylgruppe und andererseits der Rest des Moleküls addiert werden.

Bei der Anlagerung von wasserstoffhaltigen Verbindungen an α-Oxyde tritt der Wasserstoff gewöhnlich zum Sauerstoff. Die möglichen Fälle der Addition des Ammoniumhydrats können durch folgendes Schema veranschaulicht werden:

—H	—H	$—NH_4$
$—NH_3OH$	$—ONH_4$	—OH

Hiervon scheiden aber die zweite und dritte Reaktionsmöglichkeit aus, denn sie führen zur Bildung von Ammoniumglykolat $CH_2OH—CH_2ONH_4$. Aus dieser Verbindung kann sich aber kein Oxamin bilden, da beim Erwärmen der Glykole mit Ammoniak keine Oxamine oder Diamine erhalten werden. Man darf also keine analoge Wasserabspaltung wie bei der Bildung von Säureamiden aus Ammoniumsalzen annehmen. Folglich bleibt als einzig mögliche Annahme, daß die Addition der

[1]) Dies. Journ. [2] 77, 95 (1908).

[2]) Issledowanie reactzii ammiaka i aminoff s organitzeskimi okissiami S. 83 (Russisch, Kieff 1911).

Ammoniumbase zum Oxyd in der zuerst genannten Art vor sich geht:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + NH_4OH = \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.NH_3.OH \end{matrix}$$

Auf Grund dieser Betrachtungen zog ich den Schluß, daß bei der Wirkung von wäßrigem Ammoniak oder Aminen auf α-Oxyde das Ammoniumhydrat und seine Substituenten so an α-Oxyde addiert werden, daß an Stickstoff gebundener Wasserstoff an den Sauerstoff geht, während sich der Rest des Moleküls der Ammoniumbasen an Kohlenstoff anlagert.

Wenn ich das von mir und meinen Schülern in der letzten Zeit erarbeitete und zum Teil noch unveröffentlichte Material über die Addition von Aminen an α-Oxyde überblicke, komme ich zu der Ansicht, daß der Reaktionsverlauf in Zusammenhang mit der elektrolytischen Dissoziationskonstante der wäßrigen Lösung der Basen steht. Diejenigen Amine werden leichter an Oxyde addiert, die eine größere Dissoziationskonstante besitzen, also diejenigen Amine, die schärfer ausgeprägte basische Eigenschaften besitzen. Dies trat besonders klar bei der Anlagerung von Piperidin an Isobutylen- und Trimethyl-äthylenoxyde hervor. Man hätte vermuten sollen, daß Piperidin vermöge seines größeren Moleküls als Methylamin oder Äthylamin sich schwerer an α-Oxyde addieren würde, doch zeigte sich, daß die Reaktion beim Piperidin besser verläuft. Die elektrolytische Dissoziationskonstante des Piperidins ist $1{,}6 \cdot 10^{-3}$, während die des Methylamins bei gleicher Verdünnung und Temperatur $5 \cdot 10^{-4}$ ist, und beim Äthylamin $5{,}6 \cdot 10^{-4}$. Dem entspricht es auch, daß die Reaktion bei Äthylamin leichter verläuft als bei Methylamin. Natürlich hat auf den Reaktionsverlauf auch der physikalische Zustand der in Reaktion tretenden Stoffe und Endprodukte, wie z. B. ihre Flüchtigkeit und besonders ihre Löslichkeit, Einfluß. Für die Reaktion des Piperidins mit Trimethyl-äthylenoxyd sind die Bedingungen besonders günstig. Das Oxyd bildet beim Auflösen in wäßriger Piperidinlösung eine homogene Flüssigkeit, während der gebildete Aminoalkohol sich aus der Lösung ausscheidet.

Beim Vergleich der Größe der Dissoziationskonstante der Ammoniumbasen mit der Leichtigkeit ihrer Addition an organische α-Oxyde kam ich zu der Überzeugung, daß zwischen beiden eine gewisse Abhängigkeit besteht. Deshalb muß ich nunmehr Knorr insofern beistimmen, als Wasser die Additionsreaktion der Base an α-Oxyde bewirkt, indem es als Lösungsmittel die Dissoziation der Basen fördert. Trotzdem ist vorerst kein Grund vorhanden, die Existenz negativer Ionen $\bar{N}H_2$ oder $NH_3\bar{O}H$ anzunehmen und den Schluß zu ziehen, daß sich in wäßriger Ammoniumlösung weniger $\bar{O}H$- als $\dot{N}H_4$-Ionen befinden.

Ich gehe von der Voraussetzung aus, daß die Dissoziation von Ammoniumbasen in wäßriger Lösung normal verläuft, d. h. es bilden sich ebensoviel $\dot{N}H_4$- wie $\bar{O}H$-Ionen, danach erleidet das $\dot{N}H_4$-Ion einen Zerfall sekundärer Art. Ein ähnlicher Zerfall der Ammoniumgruppe ist bei der Zersetzung des Ammoniumamalgams zu beobachten. Auf 2 Volume Ammoniak wird ein Volumen Wasserstoff ausgeschieden. Folglich hat die Ammoniumgruppe überhaupt die Neigung, in NH_3 und H zu zerfallen.

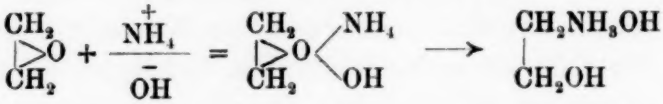
Sowie nun das Ammoniumion in NH_3 und H zerfällt, vollzieht sich seine Addition auf das organische α-Oxyd

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + \frac{NH_3}{H} = \begin{matrix} \dot{C}H_2NH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

und es bildet sich wieder ein positives Ion des substituierten Ammoniums, das in Lösung das entsprechende negative Ion $\bar{O}H$ hat; denn die dabei gebildeten Aminoalkohole sind starke Basen.

Für die Beurteilung des Zustandes, in dem sich die Gruppen NH_3 und H beim Zerfall des Ammoniumions befinden, fehlen mir vorderhand jegliche Grundlagen. Man könnte vielleicht annehmen, daß das Ammoniumion sich mit dem neutralen Teilchen des organischen Oxyds bindet, und daß sich dann im Innern solch eines komplexen Ions der Zerfall der Ammoniumgruppe unter Bildung von Ammoniumsubstituenten vollzieht. Man könnte aber auch die Annahme machen, daß sich

beide Ionen der Ammoniumbase $\overset{+}{N}H_4$ und $\overset{-}{O}H$ mit dem organischen Oxyd verbinden und ein neutrales Teilchen bilden, das dann in die Ammoniumbase übergeht:



Je größer die Dissoziation der Ammoniumbase ist, desto mehr Ammoniumionen sind vorhanden, und desto größer ist folglich die Möglichkeit ihres Zerfalls in die Gruppen NH_3 und H und ihrer Anlagerung an α-Oxyde; deshalb binden sich die Ammoniumbasen mit schärfer ausgeprägten basischen Eigenschaften leichter an organische α-Oxyde unter Bildung von Aminoalkoholhydraten.

Der angeführte Reaktionsmechanismus schließt die Möglichkeit einer unmittelbaren Addition von Ammonium an α-Oxyde unter Zerfall von Ammonium in NH_2- und H-Gruppen bei erhöhter Temperatur nicht aus. Diese hier entwickelte Vorstellung versucht nur die Rolle des Wassers oder überhaupt des Lösungsmittels bei der besprochenen Reaktion zu erklären.

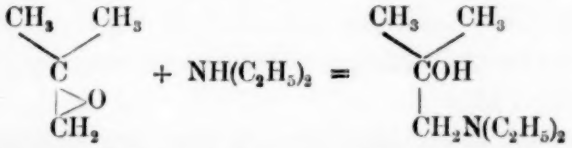
Synthese von Diäthylamino-trimethylcarbinol

Von

K. Krassusky und **A. Stepanoff**

(Eingegangen am 18. Februar 1927)

Diäthylamino-trimethylcarbinol wurde durch Wechselwirkung zwischen Isobutylenoxyd und Diäthylamin erhalten:



Diäthylamin stellten wir aus Nitrosodiäthylanilin durch Aufspaltung mit Ätznatron dar und verwendeten es für die Reaktion mit dem Sdp. 56°.

Isobutylenoxyd wurde nach der Methode von K. Krassusky[1]) aus Isobutylen bereitet, das durch Zersetzen von primärem Isobutylalkohol bei 400° in Gegenwart von Aluminiumoxyd erhalten war. Zur Reaktion wurde ein Oxyd mit dem Sdp. 50—51° benutzt.

Beim Erwärmen des trockenen Gemisches von 2 Mol. Diäthylamin und 1 Mol. Isobutylenoxyd während einiger Stunden bei 100° im zugeschmolzenen Rohr wurde keine Reaktion bemerkt. Die homogene, leichtbewegliche Flüssigkeit destillierte unter 60°. Deshalb wurde Diäthylamin in wäßriger Lösung angewandt. Die zugeschmolzenen Röhren wurden einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. In einigen Fällen, d. h. wenn zur Reaktion viel Wasser genommen wurde, schichtete sich der Röhreninhalt nach dem Erwärmen, da das Additionsprodukt von Diäthylamin an Isobutylenoxyd in Wasser wenig löslich ist. Nachdem die Röhren geöffnet waren, wurde das Reaktionsprodukt mit Ätzkali abgeschieden und die ölige Schicht destilliert, nachdem sie mit Pottasche getrocknet war.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 75, 241 (1907) und 77, 86 (1908).

Zuerst destillierte auf dem Wasserbade das nicht in Reaktion getretene Diäthylamin und danach der Aminoalkohol, dessen verschiedene Fraktionen zwischen 161—166° übergingen. Nach wiederholtem Trocknen mit geschmolzener Pottasche und mehreren Destillationen, siedete der Aminoalkohol restlos bei 164—165° bei 761 mm Druck; andere Fraktionen wurden nicht erhalten.

Die Addition von Diäthylamin an Isobutylenoxyd wurde mit verschiedenen Mengenverhältnissen von Amin, Oxyd und Wasser durchgeführt. Aus 1 Mol. Isobutylenoxyd und 2 Mol. Diäthylamin in 33 prozent. wäßriger Lösung erhielt man 70% Ausbeute an Aminoalkohol.

Wurden zur Reaktion auf 1 Mol. Oxyd 5 Mol. Diäthylamin in 33 prozent. wäßriger Lösung genommen, so stieg die Ausbeute auf 75%.

Wurden auf ein 1 Mol. Oxyd 2 Mol. Diäthylamin in 70 prozent. wäßriger Lösung genommen, was etwa einer 33 prozent. wäßrigen Lösung von Ammoniak der Zahl der gelösten Moleküle nach entspricht, so erhielt man 80% der Theorie an Aminoalkohol; dabei befindet sich in den abgekühlten Röhren eine homogene, nicht geschichtete Flüssigkeit.

Der gebildete Aminoalkohol ist eine durchsichtige, dickliche Flüssigkeit, leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Bei Erhöhung der Temperatur vermindert sich die Löslichkeit in Wasser. Frisch dargestellt hat er den für Aminoalkohole eigentümlichen Geruch; nach einigem Stehen tritt aber ein schwacher Amingeruch auf; augenscheinlich infolge von Zersetzung. Die basischen Eigenschaften sind scharf ausgeprägt. Beim Abkühlen mit Eis–Kochsalzmischung erstarrt die Substanz nicht.

I. 0,1140 g gaben 9,8 ccm N bei 18° und 750 mm.
II. 0,3265 g „ 28,3 ccm N bei 22° und 755 mm.

	Berechnet für $C_8H_{19}NO$:	Gefunden: I.	II.
N	9,66	9,75	9,70 %

$D_0^0 = 0{,}8608$; $D_0^{20} = 0{,}8441$.

Das Fehlen jeder anderen Fraktion außer dem Aminoalkohol vom Sdp. 164—165° und die der theoretischen nahe

kommende Ausbeute berechtigte uns zu dem Schluß, daß nur ein Aminoalkohol entstanden ist.

Auf Grund der von K. Krassusky[1]) festgestellten Regel, daß Ammoniak und Amine sich an unsymmetrische α-Oxyde so anlagern, daß sich die Hydroxylgruppe an dem am wenigsten hydrogenisierten Atom bildet, während die Aminogruppe an das wasserstoffreichere Kohlenstoffatom wandert, werden der Reaktionsverlauf und der Bau des erhaltenen Aminoalkohols durch die oben gegebenen Formeln wiedergegeben.

Der danach allein entstehende Aminoalkohol ist nach der Genfer Nomenklatur als 1-Diäthylamino-2-methyl-propanol-2 zu bezeichnen.

Das Chloroplatinat, $[(CH_3)_2COH.CH_2N(C_2H_5)_2HCl]_2PtCl_4$, entsteht beim Vermischen einer 10prozent. wäßrigen Lösung von H_2PtCl_6 mit der theoretischen Menge Aminoalkohol. Orangefarbene, miteinander unter Drusenbildung verwachsene Prismen aus Alkohol; leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol.

I. 0,2582 g gaben 0,0717 g Pt.
II. 0,5640 g „ 0,1568 g Pt.

	Berechnet für $C_{16}H_{40}N_2O_2Cl_6Pt$:	Gefunden: I.	II.
Pt	27,89	27,77	27,80 %

Das Pikrat, $(CH_3)_2COH.CH_2N(C_2H_5)_2.C_6H_2OH(NO_2)_3$, wurde durch Zufügen der Lösung von 2,5 g Aminoalkohol in 10 ccm Äthylalkohol zu der kochenden Lösung von 4 g Pikrinsäure in 40 ccm Äthylalkohol erhalten. Bei raschem Abkühlen krystallisierte das Pikrat in Form von kleinen, glänzenden orangefarbenen Prismen; bei langsamem Abkühlen fielen große Prismen, Schmp. 99—100°, aus. Es löst sich gut in heißem Wasser und heißem Alkohol.

0,1450 g gaben 19,1 ccm N bei 19° und 760 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{22}N_4O_8$:	Gefunden:
N	14,97	15,08 %

Diäthylamino-trimethylcarbinol erhielten wir auch aus dem Monochlorhydrin des Isobutylen, $(CH_3)_2COH.CH_2Cl$. Die Reak-

[1]) Compt. rend. **146**, 236 (1908).

tion wurde auf dem Wasserbade mit Rückfluß geführt. Nach 3—4 stündigem Erwärmen wurde der Aminoalkohol mit Ätzkali abgeschieden, getrocknet und destilliert. Die Ausbeute war etwa 60 % der theoretischen. Nach Siedetemperatur und sonstigen Eigenschaften war das Reaktionsprodukt vollkommen identisch mit dem Aminoalkohol aus dem Oxyd.

Augenscheinlich geht auch hier, wie früher von K. Krassusky[1]) festgestellt wurde, die Reaktion über das Oxyd.

Die etwas geringere Ausbeute erklärt sich dadurch, daß ein Teil des Oxydes und des Diäthylamins sich verflüchtigen konnten. Trotzdem ist das zu zweit beschriebene Verfahren vorteilhafter, da die Überführung des Chlorhydrins in Isobutylenoxyd fortfällt, was mit einem Verlust von 30—50 % Chlorhydrin verbunden ist. Außerdem wird das Verfahren dadurch vereinfacht, daß man nicht mit zugeschmolzenen Röhren zu arbeiten braucht.

[1]) Dies. Journ [2] 77, 99 (1908).

Wechselwirkung zwischen Trimethyl-äthylen und Isobutylenoxyd mit Piperidin

Von

K. Krassusky und **K. Kossenko**

(Eingegangen am 18. Februar 1927)

Die Reaktion zwischen Piperidin und α-Oxyden, sowie die sich dabei bildenden Aminoalkohole sind bisher wenig untersucht worden.

Roithner[1]) gewann durch Addition von Äthylenoxyd an Piperidin einen Aminoalkohol, den bereits Ladenburg[2]) aus Äthylenchlorhydrin und Piperidin dargestellt und untersucht hatte. Außerdem hat Ladenburg[3]) einen analogen Aminoalkohol aus Propylenchlorhydrin und Piperidin erhalten.

Weitere Angaben über Aminoalkohole, die den beiden ersten ähnlich wären, gibt es in der Literatur nicht.

Das regte uns an, die Reaktion zwischen Trimethyl-äthylenoxyd sowie Isobutylenoxyd mit Piperidin und die sich dabei bildenden Aminoalkohole zu untersuchen. Die ersten Versuche über die Wechselwirkung zwischen Trimethyl-äthylenoxyd und Piperidin wurden von N. Samodajew ausgeführt.

Der Aminoalkohol aus Trimethyl-äthylenoxyd und Piperidin wurde durch Erwärmen der Komponenten in zugeschmolzenen Röhren gewonnen. Das Oxyd wurde durch Addition von unterchloriger Säure zu Trimethyl-äthylen, wie früher beschrieben[4]), bereitet und mit dem Sdp. 72—75° verwendet. Piperidin wurde als käufliches Präparat von Kahlbaum verwendet und vor der Reaktion nicht getrocknet.

Es ist bekannt, daß bei der Bildung von Aminoalkoholen aus α-Oxyden und Aminen das Wasser eine große Rolle spielt,

---

[1]) Monatsh. **15**, 667 (1893).
[2]) Ber. **14**, 1877 (1881).
[3]) Ber. **14**, 2406 (1881).
[4]) Ж **40**, 156 (1908).

indem es die Reaktion beschleunigt.[1]) Die folgenden Versuche zeigen, daß bei der fraglichen Reaktion die Rolle von Wasser besonders klar zutage tritt. So wurden bei einem Versuch 10 g Piperidin und 10,2 g Oxyd (Mol auf Mol) in eine Röhre eingeschmolzen; die Röhre lag eine Woche lang an einem warmen Ort, dann wurde sie 5 Stunden lang auf dem Wasserbade auf 100° erwärmt.

Durch Destillation wurde der Röhreninhalt in folgende Fraktionen zerlegt:

1.	Von 70— 85°	8,8 g
2.	„ 85—150°	8,5 g
3.	„ 150—220°	2,1 g

Obgleich die letzte, dem Aminoalkohol entsprechende Fraktion in sehr weiten Grenzen genommen war, entsprach die Ausbeute nur 12% der Theorie. Vollkommen entgegengesetzte Ergebnisse erhielten wir in Gegenwart von Wasser.

Um die Beschleunigung der Reaktion aufzuklären, stellten wir bei einem Vorversuch den Aminoalkohol dar, den Roithner aus Äthylenoxyd und Piperidin erhalten hatte. Roithner nahm kein Wasser zur Reaktion und gelangte durch 5stündiges Erwärmen der Komponenten in zugeschmolzenen Röhren zum Ziel.

Wir benutzten nun Piperidin in 33 proz. wäßriger Lösung. Die zugeschmolzene Röhre wurde bei Zimmertemperatur liegen gelassen. Nach 36 Stunden wurde die Röhre geöffnet: das Oxyd war verschwunden. Der ausgesalzene und getrocknete Aminoalkohol siedete restlos bei 199°, wie Rhoitner angibt. Somit beschleunigt Wasser in diesem Falle die Reaktion sehr erheblich.

Zur Reaktion zwischen Trimethyl-äthylenoxyd und Piperidin wurden Oxyd und Piperidin Mol auf Mol genommen, die Wassermenge doppelt so groß, wie die verwendete Menge von Piperidin, so daß letzteres wiederum als 33 prozent. wäßrige Lösung zur Anwendung kam.

Schon nach 3—4stündigem Aufbewahren der Röhren an einem warmen Ort wurde der Röhreninhalt, der anfangs eine durchsichtige homogene Flüssigkeit bildete, trübe und teilte

[1]) Vgl. S. 315: K. Krassusky, „Über die Rolle des Wassers usw."

sich in zwei Schichten; auch diese Reaktion verlief also schon bei Zimmertemperatur.

Nachdem das Rohr 3 Stunden lang auf 100° erwärmt war, öffnete man es. Die obere Schicht wurde von der unteren getrennt; aus der letzteren wurde mit Pottasche noch etwas Öl ausgeschieden, das mit der oberen vereinigt, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und destilliert wurde.

Aus 10 g Piperidin und 10,2 g Oxyd wurden von der zwischen 217° und 220° siedenden Fraktion 14 g gewonnen, was 70% der theoretischen Ausbeute ausmacht. Höher siedende Fraktionen waren nicht vorhanden; die zwischen 80° und 130° siedenden muß man auf Rechnung von nicht in Reaktion getretenem Oxyd und Piperidin setzen.

Nach zweimaligem Trocknen mit Ätzkali und mehrfacher Destillation siedete der Aminoalkohol bei 219,5—220,5° und 756 mm Druck. Er bildete eine farblose, dickliche Flüssigkeit mit schwachem, den Aminen eigentümlichen Geruch. Der Aminoalkohol ist in Alkohol und Äther löslich, in Wasser kaum. Bei Temperaturerhöhung vermindert sich seine Löslichkeit in Wasser so bedeutend, daß sich seine in der Kälte gesättigte wäßrige Lösung schon beim Berühren mit der Hand trübt. Der Aminoalkohol zeigt basische Reaktion und hat einen brennenden Geschmack.

I. 0,2291 g gaben 17 ccm N bei 19° und 752 mm.
II. 0,2665 g „ 19,6 ccm N bei 17° und 747 mm.

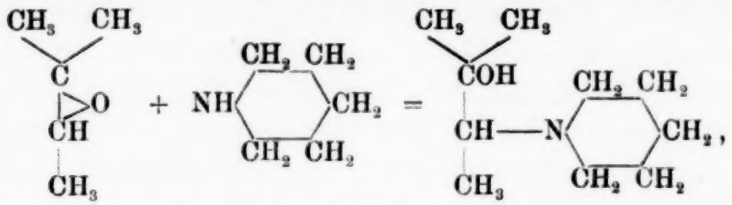
	Berechnet für $C_{10}H_{21}ON$:	Gefunden: I.	II.
N	8,18	8,40	8,34 %

$D_0^0 = 0{,}9353$; $D_0^{20} = 0{,}91998$.

Da wir bei der Reaktion nur eine bei 217—220° siedende Fraktion und keine andere erhielten, dürfen wir daraus schließen, daß sich nur ein Aminoalkohol, der bei 219,5—220,5° siedet, bildet. Nach der von K. Krassusky[1]) aufgefundenen Regel bildet sich bei der Addition von Ammoniak und Aminen an unsymmetrische α-Oxyde die Hydroxylgruppe an dem am wenigsten hydrogenisierten Kohlenstoffatom, die Amingruppe

[1]) Compt. rend. 146, 236 (1908).

dagegen an dem wasserstoffreicheren; somit dürfen wir die hier beschriebene Reaktion folgendermaßen formulieren:



und es entsteht ein tertiärer Alkohol: Piperidinoäthyldimethylcarbinol.

Das Chlorwasserstoffsalz, $(CH_3)_2COH.CH(NC_5H_{10})CH_3.HCl$, wurde als weißer, flockiger Niederschlag beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Aminoalkohols erhalten. Dabei wurde ein Überschuß von Chlorwasserstoff soweit wie möglich vermieden. Das Salz schmolz unter geringer Zersetzung bei 183—185°, und aus Alkohol umkrystallisiert bei 187—189°.

0,2589 g gaben 0,1780 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{22}ONCl$:		Gefunden:
Cl	17,08	17,01 %

Das Aurat, $(CH_3)_2COH.CH(NC_5H_{10}).CH_3HCl.AuCl_3$, wurde beim Versetzen einer gesättigten wäßrigen Lösung des Chlorhydrats mit 10 prozent. wäßriger Lösung von $AuCl_3$ als dickes orangefarbenes Öl erhalten, das beim Stehen bald krystallinisch wurde. Es ist schwer in Wasser löslich, leicht in Alkohol und in Äther. Es krystallisierte aus sehr verdünnter Salzsäure nach langem Stehen im Exsiccator und bildete orangefarbene kleine Prismen oder quadratische Plättchen vom Schmp. 73–74° ohne Zersetzung.

0,3970 g gaben 0,1533 g Au.

Berechnet für $C_{10}H_{22}ONCl_4Au$:		Gefunden:
Au	38,57	38,62 %

Das Pikrat, $(CH_3)_2COH.CH(NC_5H_{10})CH_3.C_6H_2OH(NO_2)_3$, wurde durch Zusammengießen der heißen gesättigten Alkohollösungen der Komponenten in äquimolekularen Verhältnissen erhalten; es fiel beim Abkühlen in kleinen gelben Krystallen aus. Bei langsamer Krystallisation bildet es rhombenförmige, zu Drusen verwachsene Blättchen vom Schmp. 122—123,5°. Da der Schmelzpunkt dieses Pikrats fast mit demjenigen der

Pikrinsäure übereinstimmt (122,5°), so wurde zur Prüfung der Schmelzpunkt eines Gemisches von Pikrinsäure und Pikrat bestimmt und gleich 83—84° gefunden.

0,1713 g gaben 20,8 ccm N bei 12° und 746 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{24}O_8N_4$:		Gefunden:
N	14,00	14,07 %

Auch die Reaktion zwischen Isobutylenoxyd (Sdp. 50--52°) und Piperidin wurde in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt. Wasser wurde zur Reaktion nicht genommen, da Isobutylenoxyd viel stärker damit in Wechselwirkung tritt als Trimethyläthylenoxyd.

Piperidin und Oxyd wurden in äquimolekularen Mengen angewandt, manchmal auch ein geringer Überschuß an Oxyd. Nach dem Zuschmelzen wurden die Röhren einige Zeit an einem warmen Ort liegen gelassen und danach 3—4 Stunden auf 100° erwärmt. Die Flüssigkeit färbte sich dabei etwas gelblich und wurde weniger beweglich. Nach dem Öffnen wurde der Röhreninhalt der fraktionierten Destillation unterworfen. Zuerst destillierte überschüssiges Oxyd und eine sehr geringe Menge nicht in Reaktion getretenen Piperidins, danach der Aminoalkohol ziemlich konstant zwischen 196° und 200°. Er wurde mit Ätzkali getrocknet, wonach er bei 202—202,5° und 753 mm Druck siedete. Höher siedende, ebenso wie niedriger siedende Fraktionen waren nicht vorhanden.

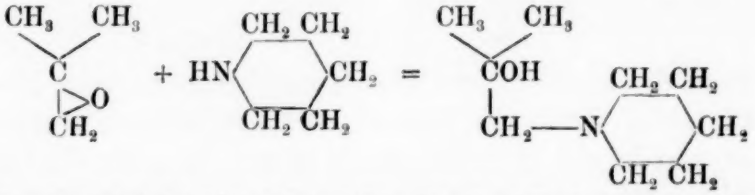
Der Aminoalkohol bildet eine farblose, dickliche Flüssigkeit von dem den Aminoalkoholen eigentümlichen Geruch. Er ist in Alkohol und Äther leicht löslich; in Wasser wenig, wobei sich die Löslichkeit bei erhöhter Temperatur noch bedeutend vermindert. Der Aminoalkohol zeigt basische Reaktion und hat einen brennenden Geschmack.

I. 0,2307 g gaben 18 ccm N bei 14° und 754 mm.
II. 0,2235 g „ 17,2 ccm N bei 14° und 757 mm.

	Berechnet für $C_9H_{19}ON$:	Gefunden: I.	II.
N	8,91	9,06	8,98 %
	$D_0^0 = 0{,}9284$;	$D_0^{20} = 0{,}9114$.	

Die hohe Ausbeute (etwa 80 %) und das Fehlen jeden anderen Produktes läßt den Schluß zu, daß bei der Reaktion zwischen Isobutylenoxyd und Piperidin nur ein Aminoalkohol vom Schmp. 202—202,5° entsteht.

Auf Grund der Regel über die Addition von Ammoniak und Aminen zu α-Oxyden[1]) kann man den Bau dieses Aminoalkohols und seine Bildung durch folgende Gleichung versinnbildlichen:



Somit entsteht nur der tertiäre Aminoalkohol: Piperidinotrimethylcarbinol.

Das Chlorwasserstoffsalz, $(CH_3)_2COH.CH_2(NC_5H_{10})HCl$, wurde durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Aminoalkohols als weiße flockige Krystalle erhalten, wobei ein Überschuß von Chlorwasserstoff vermieden wurde. Schöne glänzende Täfelchen aus Alkohol, die bei 191—192° ohne Zersetzung schmolzen.

0,3020 g gaben 0,2525 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{20}ONCl$:		Gefunden:
Cl	18,31	18,23 %

Das Aurat, $[(CH_3)_2.COH.CH_2(NC_5H_{10})HCl]AuCl_3$, wurde durch Zusammengießen von wäßrigen Lösungen seines Chlorwasserstoffsalzes und $AuCl_3$ erhalten. Augenblicklich fallen dabei dunkelgelbe feine Krystalle aus. Aus heißem Wasser krystallisiert es in Form von großen schönen, orangefarbenen Federplättchen aus. Das Aurat schmilzt ohne Zersetzung bei 118—119°.

0,1872 g gaben 0,0746 g Au.

Berechnet für $C_9H_{20}ONCl_4Au$:		Gefunden:
Au	39,66	39,85 %

Das Pikrat, $(CH_3)_2COH.CH_2(NC_5H_{10})C_6H_2OH(NO_2)_3$. Aus der heißen alkoholischen, äquimolekularen Lösung der Komponenten fallen 3 Stunden nach dem Abkühlen gelbe glänzende Krystalle aus. Bei langsamer Krystallisation wird das Salz in großen dicken Nadeln vom Schmp. 111,5° (ohne Zers.) erhalten.

0,1619 g gaben 20,3 ccm N bei 11° und 750 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{22}O_8N_4$:		Gefunden:
N	14,51	14,68 %

[1]) Compt. rend. **146**, 236 (1908).

Wechselwirkung zwischen Isosafroloxyd und Piperidin

Von

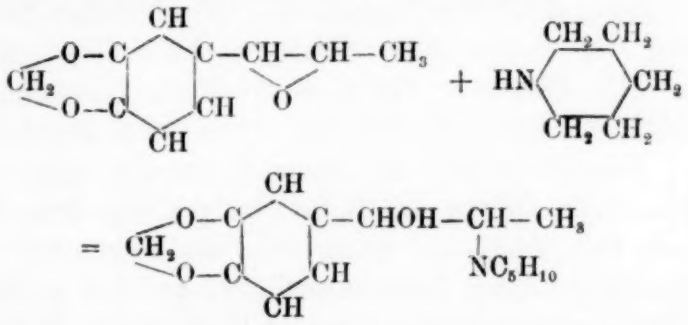
K. Krassusky und **T. Kussner**

(Eingegangen am 18. Februar 1927)

Roithner[1]) addierte Piperidin an Äthylenoxyd; K. Krassusky und K. Kossenko[2]) studierten die Reaktion zwischen Piperidin und Isobutylen- sowie Trimethyläthylenoxyd. Diese Untersuchungen zeigen, daß die Reaktion leicht verläuft, besser als mit einigen anderen Aminen, und daß dabei α-Piperidinoalkohole entstehen.

Bei der Ausdehnung dieser Reaktion auf andere Oxyde wurde Isosafroloxyd gewählt, da es ein größeres Molekulargewicht als die bisher benutzten Oxyde hat und außerdem ein Radikal mit Benzolkern. Man durfte daher hoffen, daß ein fester Aminoalkohol entstehen würde, den man bequem untersuchen kann; im Gegensatz zu den vielen Derivaten des Isosafrols, die dicke Flüssigkeiten sind und die man weder zu destillieren und zu krystallisieren vermag.

Die Reaktion verlief nach der Gleichung:



Der neue Piperidinoalkohol ist eine krystallinische Substanz vom Schmp. 76°.

Die oben angeführte Formel dürfte um dessenwillen wahr-

[1]) Monatsh. 15, 667 (1893).

[2]) Vgl. S. 325.

scheinlich sein, als Paul Haering[1]) dem von ihm erhaltenen Bromhydrin folgende Formel zuschreibt:

$$CH_2O_2{=}C_6H_3{-}CH.OH{-}CHBr{-}CH_3$$

Wenn Ammoniak oder Amine auf organische α-Oxyde wirken, tritt die Aminogruppe gewöhnlich an den Platz, den das Halogen in dem entsprechenden beständigeren Halogenhydrin einnimmt. Ausgangsmaterialien waren bei 127—129° und 15 mm siedendes Isosafrol und Piperidin von Kahlbaum.

Isosafroloxyd wurde nach Haering[2]) so dargestellt, daß an Isosafrol Brom addiert und in dem Isosafrolbromid ein Bromatom durch eine Hydroxylgruppe ersetzt wurde. Aus dem Bromhydrin wurde durch alkoholisches Kali Isosafroloxyd bereitet. Das zur Reaktion verwendete Oxyd siedete bei 147—149° und 15 mm Druck.

Das Oxyd ließ sich nach Haering zu Keton isomerisieren: In einem Reagenzglas wurden einige Gramm Oxyd mit eingetauchtem Thermometer erwärmt; als die Temperatur auf 216° gestiegen war, wurde der Brenner entfernt; die Temperatur stieg spontan auf 280°. Die Reaktion verlief stürmisch mit Knacken und führte zur Bildung des Ketons, während der Oxydgeruch verschwand.

Zu 12 g Isosafroloxyd wurden 6,5 g (etwa 1 Mol.) Piperidin und, um den Reaktionsverlauf zu erleichtern, ebensoviel Wasser gefügt. Das Piperidin wurde in dem Wasser gelöst und zu dieser Lösung das Oxyd gegossen. Es bildeten sich zwei Schichten: die untere enthielt hauptsächlich Oxyd, die obere Wasser. Das Gemisch wurde einige Zeit (1 Stunde) im zugeschmolzenen Rohr geschüttelt, wobei sich eine Emulsion bildete. Danach wurde das Rohr 6 Stunden lang auf 100° erwärmt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich kein Druck.

Nach dem Abkühlen teilte sich der Rohrinhalt in zwei Schichten: eine obere, leichtbewegliche, gelblich gefärbte und eine untere, schwarzbraune sirupöse Flüssigkeit, die allmählich erstarrte. Die obere Schicht wurde abgetrennt und die untere in eine Schale gegossen. Die Flüssigkeit fing nach und nach zu krystallisieren an und verwandelte sich nach 3—4 Tagen in

[1]) Ber. 38, 3469 (1905).
[2]) Ber. 38, 3481 (1905).

eine dichte, etwas zähe Masse. Das nicht in Reaktion getretene Piperidin wurde mit warmem Wasser ausgewaschen, die übrige Masse in warmem Ligroin gelöst, aus dem langsam 12,5 g Krystalle ausfielen. Nach zweimaliger Krystallisation wurden schöne farblose Nadeln vom Schmp. 76° erhalten. Aus Ligroin krystallisieren sie als dichtgruppierte Rosetten aus; aus der Mutterlauge scheiden sich bei langsamer Krystallisation noch einzelne große nadelförmige Krystalle ab. Sie lösen sicht nicht in Wasser, doch leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Ligroin; mit Säuren bilden sie in Wasser lösliche Salze.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast[1]):

I. 0,0222 g und 0,2094 g Campher; $\Delta = 16°$.
II. 0,0174 g „ 0,1928 g „ ; $\Delta = 14°$.

	Berechnet für $C_{15}H_{21}O_3N$:	Gefunden: I.	II.
M	263	265	258

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1584 g gaben 7,6 ccm N bei 17° und 757 mm.
II. 0,2242 g „ 10,6 ccm N „ 17° „ 762 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{21}O_3N$:	Gefunden: I.	II.
N	5,32	5,52	5,47 %

Das Chlorwasserstoffsalz, $CH_2O_2{=}C_6H_3{-}CH.OH{-}CH(NC_5H_{10}){-}CH_3.HCl$, wurde beim Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Lösung des Aminoalkohols in Äther erhalten. Dabei scheidet sich ein schneeweißes, flaumiges, feinkrystallinisches Pulver aus. Durchsichtige Nadeln aus heißem starken Alkohol, die bei 219—220° schmelzen und sich dabei leicht bräunlich färben. Das Salz zieht kein Wasser an.

I. 0,1220 g gaben 0,0582 g AgCl.
II. 0,1742 g „ 0,0828 g AgCl.

	Berechnet für $C_{15}H_{22}O_3NCl$:	Gefunden: I.	II.
Cl	11,83	11,80	11,76 %

Das Chlorplatinat, $(C_{15}H_{22}O_3NCl)_2PtCl_4$, wurde durch Vermischen der berechneten Mengen der Komponenten in wäßriger Lösung als feines orangegelbes, krystallinisches leichtes Pulver erhalten. Es ist in heißem Alkohol nicht löslich,

[1]) Ber. 55, 1051 (1922).

schwer in kochendem Wasser, wobei es sich zum Teil zersetzt. Schmp. 157—160° unter Zersetzung. Das mit Alkohol gewaschene und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Chlorplatinat wurde analysiert.

I. 0,1368 g gaben 0,0274 g Pt.
II. 0,1028 g „ 0,0206 g Pt.

	Berechnet für $C_{30}H_{44}O_6N_2Cl_6Pt$:	Gefunden: I.	II.
Pt	20,82	20,03	20,04 %

Die Analyse gab Grund zu der Annahme, daß das Chlorplatinat Wasser enthält. Ein 10 Tage lang im Exsiccator im Vakuum über Schwefelsäure gehaltenes Salz veränderte sich fast nicht.

Das Wasser ist also ziemlich fest gebunden. Das Platinat wurde 5 Stunden lang bei 100—105° im Trockenschrank erwärmt; dabei verlor es quantitativ die Hälfte — ein Molekül — seines Krystallwassers. Das zweite Molekül wurde festgehalten.

Analyse des bei 105° getrockneten Salzes:

I. 0,1760 g gaben 0,0358 g Pt.
II. 0,1600 g „ 0,0326 g Pt.

	Berechnet für $C_{30}H_{44}O_6N_2Cl_6Pt + 2H_2O$:	$C_{30}H_{44}O_6N_2Cl_6Pt + H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Pt	20,06	20,44	20,34	20,37 %

Das Pikrat, $CH_2O_2{=}C_6H_3{-}CH.OH{-}CH(NC_5H_{10}){-}CH_3 . C_6H_2OH.(NO_2)_3$, wurde durch Vermischen der heißen alkoholischen Lösungen der Komponenten in molekularem Verhältnis dargestellt. Nachdem der Alkohol verdunstet war, bildete sich eine feste, hornartige, durchsichtige gelbe Substanz. In einem Aceton- und Wassergemisch gelöst, krystallisiert das Pikrat langsam in Form gelber glänzender Nadeln vom Schmp. 158 bis 159°, die in Alkohol und Aceton löslich sind.

Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Gießen

Über 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan und seine Abkömmlinge

Von

K. Brand und **G. Wendel**

8. Mitteilung:

Über die Reduktion organischer Halogenverbindungen

(Eingegangen am 22. Februar 1927)

Unter geeigneten Bedingungen läßt sich as-Diphenyltrichloräthan zum 1,1,4,4-Tetraphenyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan reduzieren.[1]) Im folgenden teilen wir die Ergebnisse mit, welche wir bei der Reduktion von as-p,p′-Ditolyltrichloräthan erhalten haben.

Wurde eine Lösung von as-p,p′-Ditolyltrichloräthan (I)[2]) in wasserhaltigem Äthylalkohol mit Devardascher oder Arndscher Legierung gekocht, so blieb die Hauptmenge des as-Ditolyltrichloräthans unverändert. Nur in geringer Menge konnte p,p′-Dimethylstilben (II)[3]) und die beiden stereoisomeren 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,3-dichlorbutene-2 (IV) vom Schmp. 164 bis 165° und 193—194° erhalten werden. Die beiden Tetratolyldichlorbutene, von denen das höher schmelzende überwog, sind fraglos aus dem zwischendurch gebildeten, hier aber nicht abgeschiedenen, 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan (III) entstanden.

---

[1]) K. Brand, Ber. **54**, 1987 (1921).

[2]) Erhalten aus Chloralhydrat und Toluol mit konz. Schwefelsäure. O. Fischer, Ber. **7**, 1191 (1874).

[3]) Goldschmidt u. Hepp, Ber. **6**, 1504 (1873); K. Elbs u. Foerster, dies. Journ. [2] **39**, 299 (1889); **47**, 46 (1893).

$$(CH_3.C_6H_4)_2.CH.CCl_3 \longrightarrow CH_3.C_6H_4.CH{=}CH.C_6H_4.CH_3$$
I. II.

$$(CH_3\ C_6H_4)_2.CH.CCl_2.CCl_2.CH(C_6H_4.CH_3)_2$$
III.

$$\longrightarrow (CH_3.C_6H_4)_2CH.CCl{=}CCl.CH(C_6H_4.CH_3)_2$$
IV.

Die Ergebnisse der Reduktion von as-Ditolyltrichloräthan (I), bei der Acetaldehyd in reichlicher Menge entstand[1], sind sehr ungewiß und scheinen von vielen noch nicht sicher erkannten Ursachen (Wassergehalt des Alkohols, Güte der Legierungen usw.) abzuhängen.

Wir erhielten das 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan (III) schließlich durch Reduktion von as-Ditolyltrichloräthan in Pyridin–Alkohol mit Palladium und Wasserstoff nach Busch und Stöve.[2]) Der Zusatz von Pyridin erwies sich als notwendig, da andernfalls der entstandene freie Chlorwasserstoff die Reduktion stark hemmte. Tetratolyltetrachlorbutan (III) ging beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Zinkstaub und Alkohol in das bei 164—165° schmelzende Tetratolyldichlorbuten (IV) über, während beim Behandeln von Tetratolyltetrachlorbutan (III) mit Palladium und Wasserstoff das bei 193—194° schmelzende Tetratolyldichlorbuten (IV) entstand. Dasselbe Tetratolyldichlorbuten wurde auch bei der Reduktion von as-Ditolyltrichloräthan mit Palladium und der entsprechenden Wasserstoffmenge erhalten.

Beide Tetratolyldichlorbutene (IV) lieferten beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder mit Natriumalkoholat das in feinen gelben Nädelchen krystallisierende 1,1,4,4,-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-butatrien-1,2,3- (V) und eine braune schmierige Verbindung (vielleicht von der Struktur VIa), welche beim Kochen mit Eisessig oder mit alkoholischen Mineralsäuren in 1-p-Tolyl-3-p,p′-Ditolylmethylen-5-methylinden (VI) überging.

Tetratolylbutatrien (V) wurde entsprechend seiner Struktur von Chromsäure zu Kohlendioxyd und p,p′-Ditolylketon (VII) oxydiert. Unter dem Einfluß von Palladium–Tierkohle[3]) nahm

---

[1]) K. Brand, Ber. **54**, 1988, 1995 (1921).

[2]) Ber. **49**, 1063 (1916).

[3]) C. Mannich u. Thiele, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **26**, 36—48.

CH(C6H4.CH3)2
CCl
CCl
CH
C6H4.CH3
IV.
CH3
C(C6H4.CH3)2
C
C
C
C6H4.CH3
V.
CH3
C—CH(C6H4.CH3)2
C.OH
CH
C6H4.CH3
VIa.
CH3
C=C(C6H4.CH3)2
CH
C
C6H4.CH3
VI.
(CH3.C6H4)2C=C=C=C(C6H4.CH3)2
V.
CrO3
2CO2 + 2(CH3.C6H4)2CO
VII.
H2
(CH3.C6H4)2.C=C—C=C(C6H4.CH3)2
H H
VIII.
H2
(CH3.C6H4)2C=CH—CH2—CH(C6H4.CH3)2
IX.
oder (CH3.C6H4)2CH.CH=CH.CH(C6H4.CH3)2
X.
H2
(CH3.C6H4)2CH.CH2.CH2.CH(C6H4.CH3)2
XI.

Tetratolylbutatrien 1 Mol Wasserstoff auf, es entstand das von Brand und Matsui[1]) beschriebene 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-butadien-1,3 (VIII). Dieses nahm scheinbar noch 1 Mol Wasserstoff auf unter Bildung eines bei 150—151° schmelzenden Kohlenwasserstoffs — vielleicht ein Tetratolylbuten-1 oder 2 (IX oder X) —, welcher schließlich unter Aufnahme eines weiteren Mol Wasserstoff in das von Brand und Matsui[2]) dargestellte 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolylbutan (XI) überging.

as-p,p′-Ditolyltribromäthan (XII) lieferte beim Kochen in alkoholischer Lösung mit Devardascher oder auch Arndscher Legierung 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,2,3,3-tetrabrombutan (XIII) und, in geringer Menge, 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,3-dibrombuten-2 (XIV). Tetratolyltetrabrombutan geht beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig in das von Brand und Matsui[3]) auf elektrochemischem Wege erhaltene 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolylbutin-2 (XV) über[4]), dessen von Brand und Matsui angenommene Konstitution damit bewiesen ist:

$$2(CH_3.C_6H_4)_2CH.CBr_3$$
XII.
$$\longrightarrow (CH_3.C_6H_4)_2.CH.CBr_2—CBr_2.CH(C_6H_4.CH_3)_2$$
XIII.
$$\longrightarrow (CH_3.C_6H_4)_2.CH.CBr{=}CBr.CH(C_6H_4.CH_3)_2$$
XIV.
$$\longrightarrow (CH_3.C_6H_4)_2.CH.C{\equiv}C.CH(C_6H_4.CH_3)_2$$
XV.

Bei der Reduktion von as-Ditolyltribromäthan mit Palladium und Wasserstoff wurden je nach der Menge des zugefügten Wasserstoffs Tetratolyltetrabrombutan (XIII) oder Tetratolyldibrombuten (XIV) erhalten. Tetratolyldibrombuten spaltete mit Alkalialkoholat unter Bildung von Tetratolylbutatrien (V) 2 Mol Bromwasserstoff ab.

---

[1]) Ber. 46, 2948 (1913).
[2]) Ber. 46, 2947 (1913).
[3]) Ber. 46, 2945 (1913).
[4]) Tetratolylbutin gab beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge Tetratolyl-butadien-1,3 (VIII), vgl. Anm. 1.

Versuche

1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan (III)

Eine schwach erwärmte Aufschlämmung von 3,1 g (0,01 Mol) fein gepulvertem as-Ditolyltrichloräthan in 10 ccm Pyridin und 90 ccm Alkohol wurde unter Zusatz von 0,5 g Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator[1]) in der Ente bis zur Aufnahme von 0,005 Mol Wasserstoff (112 ccm, 0°, 760 mm) kräftig geschüttelt.[2]) Das Ditolyltrichloräthan ging bald in Lösung und allmählich schieden sich farblose Krystalle ab, die nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme samt dem Katalysator abgesaugt wurden (Mutterlauge A). Das Reduktionsprodukt wurde in heißem Benzol aufgenommen und die vom Katalysator abfiltrierte Lösung vom Benzol befreit. Der krystalline Rückstand lieferte nach dem Auskochen mit Alkohol (Lösung B) und mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Eisessig das 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan (III) in farblosen, bei 178° schmelzenden Krystallen.

0,1288 g gaben 0,1345 g AgCl.
0,0970 g „ 0,1010 g AgCl.

Berechnet für $C_{32}H_{30}Cl_4$:		Gefunden:	
Cl	25,5	25,8	25,7 %

Tetratolyltetrachlorbutan (III) ist leicht löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Pyridin, fast unlöslich in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Alkohol, etwas leichter löslich in heißem Eisessig, Essigester, Aceton und Amylalkohol.

Die alkoholische Lösung (B) setzte beim Erkalten in geringer Menge farblose, bei 164—165° schmelzende Krystalle ab, die sich als identisch mit dem bei der Reduktion von Tetratolyltetrachlorbutan (III) mit Zinkstaub und Eisessig gewonnenen Tetratolyldichlorbuten (IV) erwiesen (Mischschmelzpunkt).

---

[1]) Ber. 49, 1063 (1916).

[2]) Die katalytische Reduktion des p,p′-Ditolyltrichloräthans kann man auch in derselben Weise vornehmen, wie die des Diphenyltrichloräthans; vgl. K. Brand u. O. Horn, 9. Mitteilung, über die Reduktion organischer Halogenverbindungen. Wichtig ist vor allen Dingen ein recht wirksamer, durch Laboratoriumsluft nicht vergifteter (!) Katalysator. Herrn Dr. O. Horn danke ich bestens für die Ausführung verschiedener Reduktionen von Ditolyltrichloräthan.

Die durch Destillation vom größten Teile des Pyridins und Alkohols befreite Mutterlauge wurde in salzsäurehaltiges Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Öl ging beim Verreiben mit Alkohol und Petroläther in Krystalle über, welche nach dem Absaugen mit Alkohol ausgekocht wurden (C). Der vom Alkohol nicht aufgenommene Rückstand lieferte beim Umkrystallisieren aus Eisessig farblose Krystalle (Schmp. 178°) von Tetratolyltetrachlorbutan (III). Die alkoholische Lösung (C) schied beim Erkalten farblose Blättchen vom Schmp. 160—170° ab, welche aus Tetratolyldichlorbuten (IV) (Schmp. 164—165° bzw. 193—194°) und p,p'-Dimethylstilben (II)[1]) (Schmp. 178°) bestanden. Tetratolyldichlorbuten wurde daran erkannt, daß eine Probe der Krystalle beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge das bei 242° schmelzende Tetratolylbutatrien (V) lieferte. Eine zweite Probe der Krystalle gab in Schwefelkohlenstoff gelöst mit Brom das in farblosen Krystallen krystallisierende p,p'-Dimethylstilbenbromid[1]) vom Schmp. 207—209°.

1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetratolyl-2,3-dichlorbuten-2 (IV)

A. Reduktion von as-p,p'-Ditolyltrichloräthan mit Devardascher Legierung

Die auf dem Wasserbade lebhaft kochende Lösung von 30 g p,p'-Ditolyltrichloräthan in 150 ccm Alkohol (D = 0,815) wurde mit 0,2 g Eisenchlorid und 2 g Devardascher Legierung versetzt. Die fast farblose Lösung färbte sich bald dunkel, dann fast schwarz und hellte sich nach 5—7 stündigem Kochen unter Abscheidung eines gelben, dicken Öles wieder auf. Die erkaltete, stark nach Acetaldehyd riechende Flüssigkeit (A) wurde von dem mit Kupfer durchsetzten Öl abgegossen und letzteres in heißem Benzol aufgenommen. Die filtrierte Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Benzols ein dickes Öl, dem mit kochendem Alkohol in geringer Menge p,p'-Dimethylstilben[1]) vom Schmp. 178° und bei 164—165° schmelzendes Tetratolyldichlorbuten (IV)[2]) entzogen werden konnten. Der vom Alkohol nicht gelöste, in Aceton aufgenommene Teil des Öles schied nach einigen Stunden farblose Krystalle ab, die

[1]) Vgl. Anm. 3 S. 335.

[2]) Die Menge reichte eben zur Bestimmung des Schmelzpunktes aus.

nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig und Essigester bei 192—193° schmolzen. Da der Chlorgehalt dieser Krystalle, wohl infolge eines Gehaltes an Tetratolyltetrachlorbutan, höher gefunden wurde als für Tetratolyldichlorbuten zu erwarten war, kochten wir sie, zur Reduktion des Tetratolyltetrachlorbutans, einige Zeit mit Zinkstaub und Eisessig am Rückflußkühler und erhielten schließlich das 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetratolyl-2,3-dichlorbuten-2 rein vom Schmp. 193—194°.

0,1111 g gaben 0,0669 g AgCl.
0,1058 g „ 0,0635 g AgCl.

Berechnet für $C_{32}H_{30}Cl_2$:		Gefunden:	
Cl	14,6	14,9	14,8 %

Tetratolyldichlorbuten vom Schmp. 193—194° löst sich leicht in kaltem Benzol, Toluol, Xylol und Pyridin, schwer in heißem Alkohol und etwas leichter in heißem Eisessig, Essigester, Aceton, Amylalkohol und Amylacetat.

Die Ausbeute an Tetratolyldichlorbuten betrug im günstigsten Falle 2%.

Die von dem öligen Reduktionsprodukt abgegossene Flüssigkeit (A) schied nach längerem Stehen Krystalle ab, welche zum größten Teil aus unverändertem as-Ditolyltrichloräthan (I) (Schmp. 89°), untermischt mit etwas Tetratolyldichlorbuten, bestanden. Sie gaben daher beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge das gelbe Tetratolylbutatrien vom Schmp. 242° (V).

Alle Versuche, die Ausbeute an Tetratolyldichlorbuten durch Änderung der Versuchsbedingungen zu erhöhen (z. B. Zusatz von $MgCl_2$, $CaCl_2$, $MgCO_3$, NH_4Cl, NaBr, J, Pyridin usw. zur Reaktionsflüssigkeit) blieben erfolglos.

B. Reduktion von as-p,p'-Ditolyltrichloräthan mit Wasserstoff und Palladium

6,2 g feingepulvertes as-Ditolyltrichloräthan (0,02 Mol), 0,5 g Palladium–Calciumcarbonat-Katalysator, 90 ccm Alkohol (D = 0,815) und 15 ccm Pyridin wurden in der Ente bei 40 bis 50° tüchtig mit Wasserstoff geschüttelt.[1]) Das Ditolyltrichloräthan ging bald in Lösung, und nach etwa einer Stunde schieden sich farblose Krystalle des Reduktionsproduktes ab. Sobald

[1]) Siehe Anmerkung auf S. 339.

die Reaktionsmischung 0,02 Mol (448 ccm, 0°, 760 mm) Wasserstoff aufgenommen hatte, wurden die mit dem Katalysator vermischten Krystalle abfiltriert (Mutterlauge A) und mit kochendem Benzol ausgezogen. Die beim Abdampfen der filtrierten Benzolauszüge zurückgebliebenen Krystalle wurden mit Alkohol ausgekocht (Lösung B) und der ungelöste Anteil in kochendem Eisessig aufgenommen. Die Eisessiglösung schied beim Erkalten das bei 193—194° schmelzende 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,3-dichlorbuten-2 (IV), die erkaltete alkoholische Lösung (B) das stereoisomere, bei 164—165° schmelzende 1,1,4,4-p,p′,p″p‴-Tetratolyl-2,3-dichlorbuten-2 (IV) ab.

Aus der Mutterlauge A konnten in der beim Tetratolyltetrachlorbutan beschriebenen Weise in geringer Menge die beiden isomeren Tetratolyldichlorbutene (IV) und p,p′-Dimethylstilben (II), dieses als Bromid, isoliert werden.

C. Reduktion von 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan

a) Mit Zinkstaub und Eisessig

2,8 g Tetratolyltetrachlorbutan wurden mit 2,5 g Zinkstaub und 100 ccm Eisessig am Rückflußkühler lebhaft gekocht. Im Verlauf von einer halben Stunde war das ganze Tetratolyltetrachlorbutan in Lösung gegangen. Nach 6—7 stündigem Kochen wurde die Flüssigkeit von dem ungelösten Zinkstaub abgesaugt, durch Destillation vom größten Teil des Eisessigs befreit und dann abgekühlt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt, mit heißem Wasser zur Entfernung des Zinkacetats gut ausgewaschen und schließlich mit Alkohol ausgekocht. Der in Alkohol unlösliche Teil lieferte beim Umkrystallisieren aus Eisessig 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,3-dichlorbuten-2 (IV) vom Schmp. 193—194° (Mischprobe), während sich aus dem alkoholischen Filtrat das Isomere vom Schmelzpunkt 164—165° in farblosen Blättchen ausschied.

0,0997 g (Schmp. 164—165°) gaben 0,0581 g AgCl.
0,1059 g „ „ 0,0634 g AgCl.

Berechnet für $C_{32}H_{30}Cl_2$:	Gefunden:	
Cl 14,6	14,4	14,8 %

Das bei 164—165° schmelzende Tetratolyldichlorbuten (IV) löst sich verhältnismäßig leicht in heißem Alkohol (im Gegensatz zu dem bei 193—194° schmelzenden Isomeren) und schwer in kaltem Alkohol. Leicht wird es von heißem Eisessig, Essigester, Benzol, Toluol, Amylalkohol, Amylacetat und Pyridin aufgenommen.

b) Mit Zinkstaub und Alkohol

2 g fein pulverisiertes Tetratolyltetrachlorbutan (III) wurden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler mit 2 g Zinkstaub und 150 ccm Alkohol 10—12 Stunden lang gekocht. Das von dem Zinkstaub abgetrennte Filtrat schied beim Erkalten farblose Krystallblättchen von Tetratolyldichlorbuten (IV) ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 164 bis 165° schmolzen. Der Zinkstaub lieferte bei mehrmaligem Auskochen mit Eisessig ein Filtrat, das nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Eisessigs Krystalle absetzte, die in der oben (a) beschriebenen Weise behandelt, das bei 193—194° schmelzende Tetratolyldichlorbuten (IV) gaben.

c) Mit Palladium und Wasserstoff

1,9 g fein gepulvertes Tetratolyltetrachlorbutan (III), 0,5 g Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator, 40 ccm Alkohol und 10 ccm Pyridin wurden bei 40—50° auf der Maschine mit Wasserstoff geschüttelt. Sobald 38 ccm (0°, 760 mm) Wasserstoff aufgenommen worden waren, wurden Katalysator und Reduktionsprodukt abfiltriert, letzteres in heißem Benzol aufgenommen und die Benzollösung, wie unter B beschrieben wurde, aufgearbeitet. In der Hauptsache wurde Tetratolyldichlorbuten (IV) vom Schmp. 193—194° erhalten und nur in geringer Menge das Isomere vom Schmp. 164—165°.

D. Verhalten von bei 164—165° schmelzendem 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,3-dichlorbuten-2 gegen Brom[1])

Eine Lösung von 2 g Tetratolyldichlorbuten (Schmp. 164 bis 165°) in Schwefelkohlenstoff wurde längere Zeit mit Brom geschüttelt und die nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs hinterbliebenen Krystalle aus heißem Alkohol um-

[1]) K. Brand, Ber. 54, 2001 (1921).

krystallisiert. Es wurde das Tetratolyldichlorbuten (IV) vom Schmp. 164—165° unverändert zurückerhalten. Addition von Brom war also nicht erfolgt.

0,0915 g gaben 0,0538 g AgCl.

Berechnet für $C_{32}H_{30}Cl_2$:		Gefunden:
Cl	14,6	14,6 %

1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-butatrien-1,2,3 (V) und 1-p-Tolyl-3-p,p′-ditolylmethylen-5-methylinden (VI)

a) Aus Tetratolyldichlorbuten (IV) vom Schmp. 164—165°

Die heiße Lösung von 2,5 g Tetratolyldichlorbuten in 150 ccm Alkohol wurde mit einer Lösung von 4 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol oder mit der entsprechenden Menge Natriumalkoholat versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 4—5 Stunden gekocht. Die Flüssigkeit nahm bald gelbe Farbe an, und nach einer halben Stunde schieden sich mit Alkalichlorid untermischte Nadeln ab. Sie wurden von der noch heißen Flüssigkeit auf der Nutsche getrennt (Filtrat A), mit Alkohol und Wasser gewaschen und in viel kochendem Eisessig, in dem sie schwer löslich sind, aufgenommen. Aus der mit Tierkohle einige Zeit gekochten und filtrierten Lösung schied sich beim Erkalten 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolylbutatrien-1,2,3 (V) ab, welches nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform–Alkohol in schönen, gelben Nadeln vom Schmp. 242° erhalten wurde.

0,1050 g gaben 0,3614 g CO_2 und 0,0688 g H_2O.
0,1092 g „ 0,3741 g CO_2 „ 0,0705 g H_2O.
0,1028 g „ 0,3518 g CO_2 „ 0,0666 g H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{28}$:		Gefunden:		
C	93,15	93,8	93,4	93,3 %
H	6,85	7,3	7,2	7,2 „

Der Kohlenwasserstoff löst sich schwer in heißem Eisessig, leicht in heißem Amylalkohol, Amylacetat, Essigester, leicht in heißem Benzol, Chloroform, Toluol und Xylol. Seine Farbe schwankt je nach der Art des Umkrystallisierens zwischen Hellgelb und Gelborange. Der Kohlenwasserstoff wird unter dem Einfluß des Sonnenlichts in ähnlicher Weise verändert wie das 1,1,4,4-Tetraphenylbutatrien-1,2,3.[1]) Unter dem Ein-

[1]) K. Brand, Ber. 54, 2005 (1921).

fluß von konz. Schwefelsäure färbt sich das Tetratolylbutatrien grünlich, und seine Lösung in Chloroform nimmt auf Zusatz von Zinntetrachlorid gelbstichig-grüne Farbe an.

Das Fitrat A wurde auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit und der Rückstand mit Wasser versetzt. Die ausgeschiedene ölige Verbindung (vielleicht VIa) wurde abgetrennt und mit Eisessig oder mit Alkohol und Salzsäure gekocht. Es wurde eine orange bis dunkel orangerote Lösung erhalten, aus der sich schon beim Kochen orangefarbene Krystalle abschieden. Diese wurden abgesaugt und schmolzen zwischen 185—190°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Essigester wurde das 1-p-Tolyl-3-p,p'-ditolylmethylen-5-methylinden (VI) in schönen orangefarbenen, bei 192–193° schmelzenden Krystallen erhalten.

0,1269 g gaben 0,4351 g CO_2 und 0,0824 g H_2O.
0,1032 g „ 0,3528 g CO_2 „ 0,0661 g H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{28}$:		Gefunden:	
C	93,3	93,4	93,2 %
H	6,85	7,2	7,1 „

Der Indenabkömmling ist in heißem Alkohol schwer löslich, leichter löst er sich in heißem Eisessig und heißem Essigester. Unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure nimmt er dunkelgrüne Farbe an.

b) Aus Tetratolyldichlorbuten (IV) vom Schmp. 193—194°

Die heiße Lösung von 2 g Tetratolyldichlorbuten in 150 ccm Amylalkohol wurde mit einer Lösung von 2 g Natrium in 50 bis 60 ccm Alkohol 4—5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung färbte sich bald gelb und schied Kochsalz und gelbe Nädelchen von 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetratolylbutatrien-1,2,3 (V) ab, welches in der unter a) beschriebenen Weise abgetrennt und gereinigt wurde, Schmp. 242°. Aus der amylalkoholischen Mutterlauge wurde der Amylalkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Die im Kolben verbliebene rotbraune, ölige Verbindung (VIa?) gab beim Behandeln in der unter a) beschriebenen Weise 1-p-Tolyl-3-p,p'-ditotylmethylen-5-methylinden vom Schmp. 192—193°.

Oxydation von 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-butatrien-1,2,3 mit Chromsäure

Die auf dem Wasserbade mäßig erwärmte Aufschlämmung von 0,5 g fein gepulvertem Tetratolylbutatrien in 50 ccm Eisessig wurde langsam mit einer Lösung von 0,4 g Chromsäure in wenig Wasser und Eisessig versetzt. Die Flüssigkeit, welche sich sofort unter Kohlensäureentwicklung grün färbte, wurde nach Beendigung der Oxydation mit einigen Tropfen Bisulfitlauge versetzt, im Vakuum vom größten Teil des Eisessigs befreit und in Wasser gegossen. Die ausgeschiedenen Flocken wurden in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung vom Äther befreit. Der Rückstand wurde nach dem Auskochen mit Sodalösung, Abfiltrieren und Waschen mit Wasser mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Es wurde p,p′-Ditolylketon[1]) vom Schmp. 95° in farblosen, prismenförmigen Krystallen erhalten. Der Sodaauszug blieb auch nach dem Ansäuern mit Salzsäure klar.[2])

Reduktion von 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-butatrien-1,2,3

a) 0,4 g fein pulverisiertes Tetratolylbutatrien, 0,2 g Palladium–Tierkohle[3]) und 120 ccm Alkohol wurden in der Ente unter mäßigem Erwärmen eine Stunde lang mit Wasserstoff geschüttelt. Die von der erkalteten Reduktionsflüssigkeit abgetrennte Mischung von Palladium–Tierkohle und ausgeschiedenen Krystallen wurde mit heißem Alkohol ausgekocht. Die alkoholische Lösung schied beim Erkalten Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle farblose, bei 151° schmelzende Nadeln lieferte, deren Menge zur weiteren Untersuchung nicht ausreichte. Vielleicht bestanden sie aus 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolylbuten-1 oder -2 (IX und X).

Bei nochmaligem Auskochen des Katalysators mit Eisessig wurde eine Lösung erhalten, die 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolylbutadien-1,3 vom Schmp. 255°[4]) (VIII) abschied.

[1]) Beilstein, 4. Aufl., VII. Bd., S. 451/52.

[2]) Es war also bei der Oxydation eine Carbonsäure in nennenswerter Menge nicht entstanden.

[3]) C. Mannich u. Thiele, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **26**, 36—48.

[4]) Ber. **46**, 2948 (1913).

b) 0,2 g gepulvertes Tetratolylbutatrien, 0,2 g Palladium-Tierkohle und 100 ccm Alkohol wurden in der Ente bei 60 bis 70° solange mit Wasserstoff geschüttelt, bis dieser nicht mehr aufgenommen wurde. Es wurden 35 ccm (bei 0° und 760 mm) aufgenommen, d. h. auf 1 Mol Butatrien 3 Mol Wasserstoff. Beim Aufarbeiten der Reduktionsflüssigkeit in der eben beschriebenen Weise wurden farblose Nadeln des von K. Brand und Matsui[1]) beschriebenen 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolylbutans (XI) vom Schmp. 126° erhalten.

1,1-p,p′-Ditolyl-2,2,2-tribromäthan (XII)

Ein Gemisch von 10 g Bromalhydrat und 7,5 g Toluol wurde nach Zusatz von einigen ccm Eisessig mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure kräftig geschüttelt. Nach kurzer Zeit trat Erwärmung ein, das Gemisch stieß einen stark zu Tränen reizenden Geruch aus, und nach Verlauf von 25—30 Minuten schied sich ein körniger Niederschlag aus. Die Mischung wurde in Wasser gegossen, die ausgeschiedene Masse abfiltriert und so lange mit warmem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr trüb abfloß. Das getrocknete, rohe Ditolyltribromäthan wurde mehrmals aus heißem Alkohol umkrystallisiert und lieferte das reine as-p,p′-Ditolyltribromäthan (XII) in farblosen, gut ausgeblildeten, prismenförmigen Krystallen vom Schmp. 132°.[2])

0,1019 g gaben 0,1282 g AgBr.
0,1066 g „ 0,1340 g AgBr.

Berechnet für $C_{16}H_{15}Br_3$:	Gefunden:	
Br 53,6	53,5	53,5 %

[1]) Ber. **46**, 2947 (1913).

[2]) Anmerkung während der Korrektur: E. E. Harris u. G. B. Frankforter geben in einer während des Druckes unserer Arbeit in dem Chem. Zentralbl. **1927**, I, 1159 referierten Arbeit den Schmp. von p,p′-Ditolyltribromäthan zu 104° an. Ein neuerdings dargestelltes Ditolyltribromäthan schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 104°, aber sehr unscharf. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol und aus Alkohol stieg der Schmp. auf 132°. Bei dieser Temperatur schmolz die Verbindung zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 132,5° klar wurde. Herrn Dr. Modersohn danke ich bestens für die Ausführung dieses Versuches. K. Brand.

1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,2,3,3-tetrabrombutan (XIII)

a) Reduktion von as-p,p′-Ditolyltribromäthan mit Devardascher oder mit Arndscher Legierung

Die auf dem Wasserbade kochende Lösung von 15 g Ditolyltribromäthan in 150 ccm Alkohol (D = 0,815) wurde mit 1 g Devardascher oder 1 g Arndscher Legierung und einer Messerspitze voll Kupfer- oder Eisenchlorid versetzt. Bald wurde die Lösung dunkel und nach etwa einstündigem Kochen wieder hellbraun. Gleichzeitig begann die Abscheidung von Krystallen, von denen die heiße nach Acetaldehyd riechende Lösung abgesaugt wurde. Die mit Kupfer vermischten Krystalle wurden in heißem Benzol aufgenommen und die Lösung nach dem Filtrieren auf dem Wasserbade vom Benzol befreit. Der Rückstand wurde zunächst mit Eisessig ausgekocht und der ungelöste Teil aus heißem Essigester mehrmals umkrystallisiert. So wurden farblose Krystalle von 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,2,3,3-tetrabrombutan (XIII) vom Schmp. 233° erhalten.

0,1008 g gaben 0,1032 g AgBr.
0,0994 g „ 0,1013 g AgBr.

Berechnet für $C_{32}H_{30}Br_4$:	Gefunden:	
Br 43,5	43,6	43,4 %

1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,2,3,3-tetrabrombutan (XIII) ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, schwer löst es sich in heißem Alkohol und in Eisessig, leicht in Essigester, Aceton, Benzol, Toluol, Xylol und Pyridin.

Aus dem nach Acetaldehyd riechenden Filtrat (A) konnte durch wiederholtes Kochen mit Devardascher oder Arndscher Legierung noch eine zweite und dritte — aber sehr geringe — Krystallisation erhalten werden. Zu langes Kochen ist in jedem Falle zu vermeiden, da sonst sehr leicht Verschmieren der Krystalle eintritt. Zum Schluß wurde in der Hauptsache Ditolyltribromäthan, vermischt mit 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,3-dibrombuten-2 (XIV) erhalten.[1])

[1]) Erkannt an der Bildung von Tetratolylbutatrien (V) vom Schmelzpunkt 242° beim Kochen der Krystalle mit alkoholischer Kalilauge.

b) Reduktion von as-p,p'-Ditolyltribromäthan mit Palladium und Wasserstoff

Eine Mischung von 4,5 g Ditolyltribromäthan, 0,5 g Palladium–Calciumcarbonat-Katalysator und 100—110 ccm Alkohol wurden in der Ente unter schwachem Erwärmen bis zur Aufnahme von 112 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) geschüttelt. Die abgeschiedenen Krystalle wurden zusammen mit dem Katalysator abgesaugt und von letzterem mit heißem Benzol getrennt. Nach Abdestillieren des Benzols hinterblieb ein Rückstand, der beim Umkrystallisieren aus Essigester 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetratolyl-2,2,3,3-tetrabrombutan (XIII) in farblosen Krystallen vom Schmp. 233° lieferte.

1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetratolyl-butin-2 (XV)

2 g Tetratolyltetrabrombutan (XIII) wurden mit 100 ccm Eisessig und 4 g Zinkstaub, welche nach und nach zugefügt wurden, am Rückflußkühler gekocht. Bald ging das Tetratolyltetrabrombutan in Lösung. Nach etwa einstündigem Kochen wurde der Zinkstaub abgetrennt und der größte Teil des Eisessigs abdestilliert. Der Rückstand schied, in Wasser gegossen, einen flockigen Niederschlag ab, welcher abgesaugt und aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig das von Brand und Matsui[1]) beschriebene 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetratolylbutin-2 (XV) vom Schmp. 123° lieferte.

Wurde 1 g des so erhaltenen Tetratolylbutins mit einer Lösung von 2 g Natrium in 70—80 ccm Alkohol gekocht, so schieden sich bereits nach $1\,^1/_2$ Stunde grünliche Krystalle ab, die nach weiterem einstündigem Kochen abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Methyläthylketon umkrystallisiert wurden. So wurde das 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetratolylbutadien-1,3 (VIII) in grünlich fluorescierenden Krystallen vom Schmp. 250—255° erhalten, welches nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig gemäß den Angaben von Brand und Matsui[2]) bei 255° glatt schmolz.

[1]) Ber. **46**, 2945 (1913).
[2]) Ber. **46**, 2948 (1913).

1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,3-dibrombuten-2 (XIV)

4,5 g (0,01 Mol) fein gepulvertes Ditolyltribromäthan (XII), 100 ccm Alkohol und 15—20 ccm Pyridin wurden bei 40—50° mit 0,6 g Palladium–Calciumcarbonat-Katalysator und Wasserstoff in der Ente in üblicher Weise bis zur Aufnahme von 0,01 Mol Wasserstoff (224 ccm, 0°, 760 mm) geschüttelt. Die Krystalle wurden abgesaugt und wie oben vom Katalysator mit Benzol getrennt. Das erhaltene 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,3-dibrombuten-2 krystallisierte aus Essigester in ganz schwach gelb gefärbten Krystallen vom Schmp. 175—176° (u. Zers.).

0,1022 g gaben 0,0666 g AgBr.
0,0990 g „ 0,0659 g AgBr.

Berechnet für $C_{32}H_{30}Br_2$:		Gefunden:	
Br	27,9	27,7	28,3 %

Zur näheren Charakterisierung wurde eine Lösung von 2 g Tetratolyldibrombuten-2 in 100 ccm siedendem Amylalkohol mit einer Lösung von 2 g Natrium in etwa 20 ccm Alkohol mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die ausgeschiedenen, abgesaugten und mit Wasser gewaschenen gelben Krystalle lieferten beim Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol das gelbe 1,1,4,4-p,p′p″,p‴-Tetratolylbutatrien-1,2,3 vom Schmp. 242°.

Über die katalytische Reduktion von as-Diaryltrichloräthanen

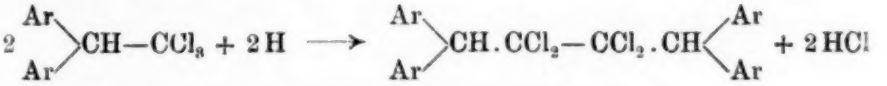
Von

K. Brand und **Otto Horn**

9. Mitteilung: Über die Reduktion organischer Halogenverbindungen

(Eingegangen am 22. Februar 1927)

Vor einiger Zeit haben Brand[1]) und Brand und Kercher[2]) gezeigt, daß as-Diphenyltrichloräthan und as-p,p'-Dianisyltrichloräthan in wasserhaltigem Alkohol von Devardascher oder besser Arndscher Legierung in das 1,1,4,4-Tetraphenyltetrachlorbutan bzw. in das 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraanisyltetrachlorbutan verwandelt werden:



$$2\,Ar_2CH{-}CCl_3 + 2H \longrightarrow Ar_2CH.CCl_2{-}CCl_2.CHAr_2 + 2HCl$$

$$Ar = C_6H_5 \quad \text{oder} \quad -\underset{(1)}{C_6H_4}-\underset{(4)}{OCH_3}$$

Die Ausbeuten an Tetraaryltetrachlorbutanen sind bei dieser Reaktion recht schwankend, sie erreichen bei der Phenylverbindung nur 10% und bei der Anisylverbindung sogar nur 7%. Beim as-p,p'-Diphenetyltrichloräthan versagte die Methode sogar ganz, statt des erwarteten Tetraphenetyltetrachlorbutans wurde hier fast ausschließlich p,p'-Diäthoxystilben erhalten.[2])

Wie nun W. Borsche und G. Heimbürger[3]) einerseits und M. Busch und H. Stöve[4]) andererseits gezeigt haben, geht Benzotrichlorid unter dem Einfluß von durch Palladium

---

[1]) Ber. **54**, 1987 (1921).

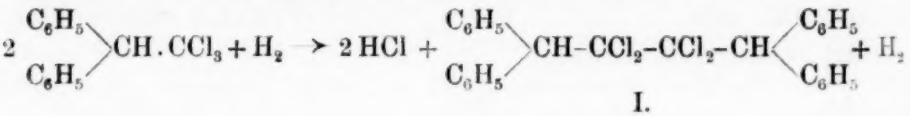
[2]) Ber. **54**, 2007 (1921).

[3]) Ber. **48**, 452, 850 (1915).

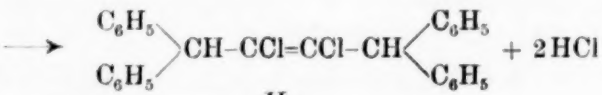
[4]) Ber. **49**, 1063 (1916). Schutz des Katalysators vor der Laboratoriumsluft, welche ihn leicht vergiften kann, ist unbedingt nötig!

erregtem Wasserstoff in Tolantetrachlorid über. Es lag daher der Versuch nahe, as-Diaryltrichloräthane ebenfalls durch katalytische Reduktion in 1,1,4,4-Tetraaryltetrachlorbutane überzuführen. Schon in der 4. Mitteilung konnte Brand[1]) darauf hinweisen, daß as-Diphenyltrichloräthan von Wasserstoff unter dem Einfluß von Palladium in Tetraphenyltetrachlorbutan übergeht. Im folgenden teilen wir die bei dem näheren Studium der katalytischen Reduktion as-Diaryltrichloräthane gewonnenen Ergebnisse mit.

as-Diphenyltrichloräthan lieferte beim Behandeln mit molekularem Wasserstoff in Gegenwart von Pyridin in wäßrig-alkoholischer Lösung unter dem Einfluß von Palladium — wir benutzten den bewährten Calciumcarbonat-Palladiumkatalysator von Busch und Stöve[2]) — sowohl in der geschlossenen Ente als auch im offenen Kolben 1,1,4,4-Tetraphenyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan (I) in einer Ausbeute bis zu 60%. Nebenher entstand in geringer Menge eine Mischung der beiden stereoisomeren 1,1,4,4-Tetraphenyl-2,3-dichlorbutene-2 (II):



I.



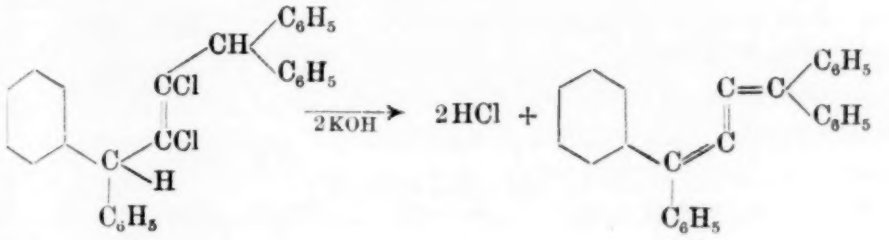
II.

Tetraphenyltetrachlorbutan und die sich von diesem ableitenden Verbindungen sind damit leicht zugänglich geworden.

Zur genauen Charakterisierung[3]) wurde das 1,1,4,4-Tetraphenyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan sowohl mit Zinkstaub und Eisessig als auch mit Palladium und Wasserstoff in Gegenwart von Pyridin reduziert. Beidemal ging es in ein Gemisch der beiden stereoisomeren 1,1,4,4-Tetraphenyl-2,3-dichlorbutene-2 (II) über, und zwar im zweiten Falle gemäß obiger Gleichung unter Verbrauch von 1 Mol Wasserstoff auf 1 Mol Tetraphenyltetrachlorbutan. Die 1,1,4,4-Tetraphenyl-2,3-dichlorbutene-2 (II) gaben beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsprechend

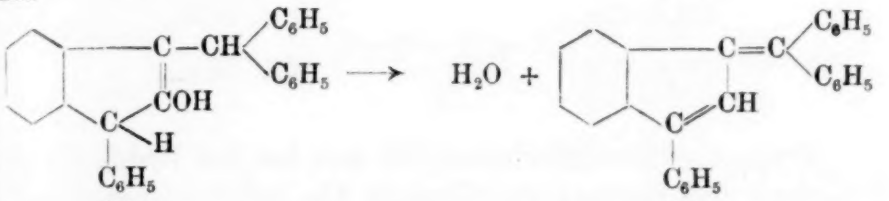
[1]) Ber. 54, 1987 (1921).
[2]) Ber. 49, 1063 (1916).
[3]) K. Brand, Ber. 54, 1997 (1921).

den Angaben von K. Brand[1]) unter Abspaltung von 2 Mol Chlorwasserstoff gelbes 1,1,4,4-Tetraphenyl-butatrien-1,2,3 (III) und ein gelbes, beim Kochen mit Säuren in orangefarbiges 1-Phenyl-3-diphenylmethylen-inden[1]) (V) übergehendes Öl, vielleicht von der Struktur IV:



II. III.

und



IV. V.

Wurde 1,1-Diphenyl-2,2,2-trichloräthan mit Nickel[2]) und Wasserstoff behandelt, so erhielten wir in der Ente einmal neben Spuren von Tetraphenyldichlorbuten (II) 18% Tetraphenyltetrachlorbutan (I). Bei einem anderen Versuche war neben 1,1-Diphenyl-2,2-dichloräthan, ($[C_6H_5]_2.CH.CHCl_2$), nur Tetraphenyldichlorbuten-2 (II) entstanden. Im offenen Kolben wurden 17,5% Tetraphenyldichlorbuten-2 (II) neben 5% 1,1-Diphenyl-2,2-dichloräthan erhalten.

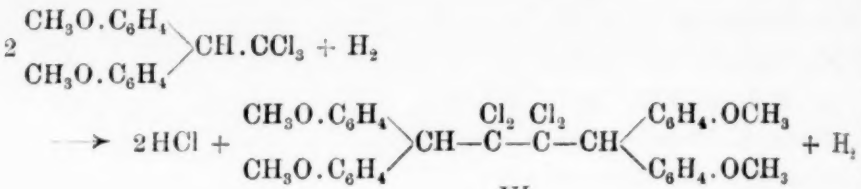
Wie Diphenyltrichloräthan verhielt sich 1,1-p,p'-Dianisyl-2,2,2-trichloräthan, es gab beim Behandeln mit Wasserstoff unter dem Einfluß von Palladium in der Ente 26,6% 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraanisyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan[3]) (VI) und -2,3-dichlorbuten[3]) (VII). Im offenen Gefäß erhielten wir mit Palladium und Wasserstoff 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraanisyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan (VI) in einer Ausbeute von 14—15%.

---

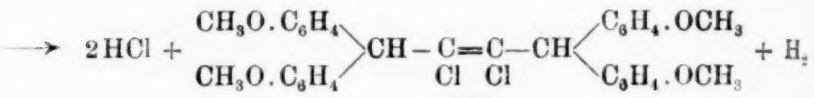
[1]) K. Brand, Ber. 54, 2002 (1921); vgl. auch K. Brand u. L. Berlin, Ber. 57, 846 (1924).

[2]) Über die Verwendung von Nickel bei der Reduktion von Halogen-Verbindungen vgl. C. Kelber, Ber. 50, 305 (1917).

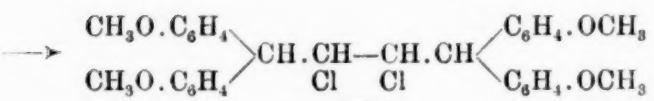
[3]) K. Brand u. Fr. Kercher, Ber. 54, 2007 (1921).



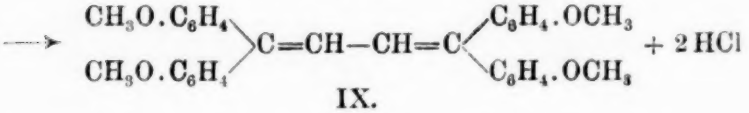
VI.



VII.



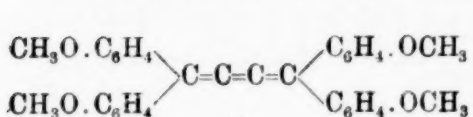
VIII.



IX.

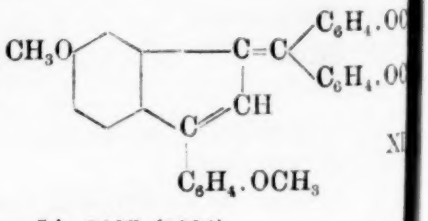
Tetraanisyltetrachlorbutan (VI) gab bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig ein Gemisch der beiden stereoisomeren Tetraanisyldichlorbutene[1]) (VII). Unter dem Einfluß von Palladium nahm das Tetraanisyltetrachlorbutan etwas mehr als 1 Mol Wasserstoff auf und lieferte als Hauptprodukt (88%) das bei 182° schmelzende Tetraanisyldichlorbuten[1]) (VII). Nebenher entstand aber auch das von Brand und Matsui[2]) beschriebene 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraanisyl-butadien-1,3 (IX) und zwar wahrscheinlich aus dem als Zwischenprodukt auftretenden Tetraanisyldichlorbutan (VIII) durch Abspaltung von 2 Mol Chlorwasserstoff unter dem Einfluß des in der Reduktionsflüssigkeit enthaltenen Pyridins.

Die Tetraanisyldichlorbutene (VII) ließen sich mit Natriumalkoholat in das gelbe 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraanisyl-butatrien-1,2,3[1]) (X) und in das orange 1-p-Anisyl-3-p,p'-dianisylmethylen-5-methoxy-inden[1]) (XI) überführen:



X.

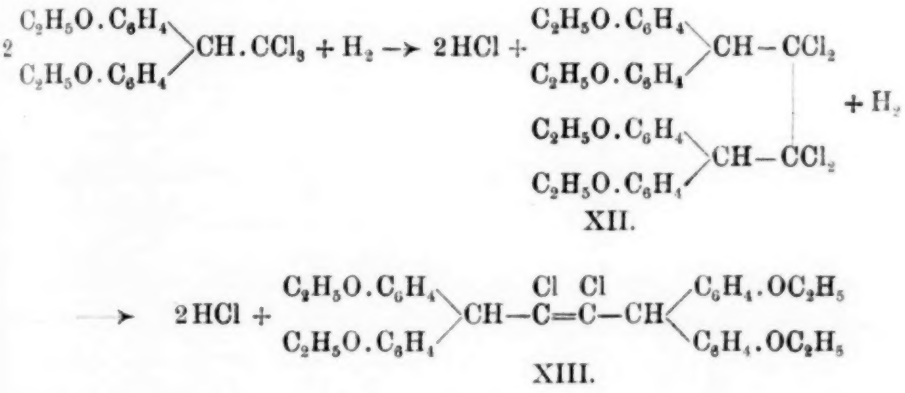
und



XI.

[1]) K. Brand u. Fr. Kercher, Ber. 54, 2007 (1921).
[2]) Ber. 46, 2942 (1913).

Während 1,1-p,p'-Diphenetyl-2,2,2-trichloräthan bei der Reduktion mit Devardascher oder Arndscher Legierung nach den Beobachtungen von K. Brand und Fr. Kercher[1]) nur p,p'-Diäthoxystilben ($C_2H_5O.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.OC_2H_5$) und etwa 2—3% 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-2,3-dichlorbuten-2 (XIII) lieferte, erhielten wir mit Wasserstoff und Palladium in der Ente 18% 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyltetrachlorbutan (XII). Wurde die Reaktion längere Zeit fortgesetzt, so erhielten wir als Hauptprodukt das Tetraphenetyldichlorbuten (XIII) und nur 4% Tetraphenetyltetrachlorbutan (XII). Im offenen Kolben entstand in einer Ausbeute von 25% Tetraphenetyldichlorbuten (XIII).



XII.

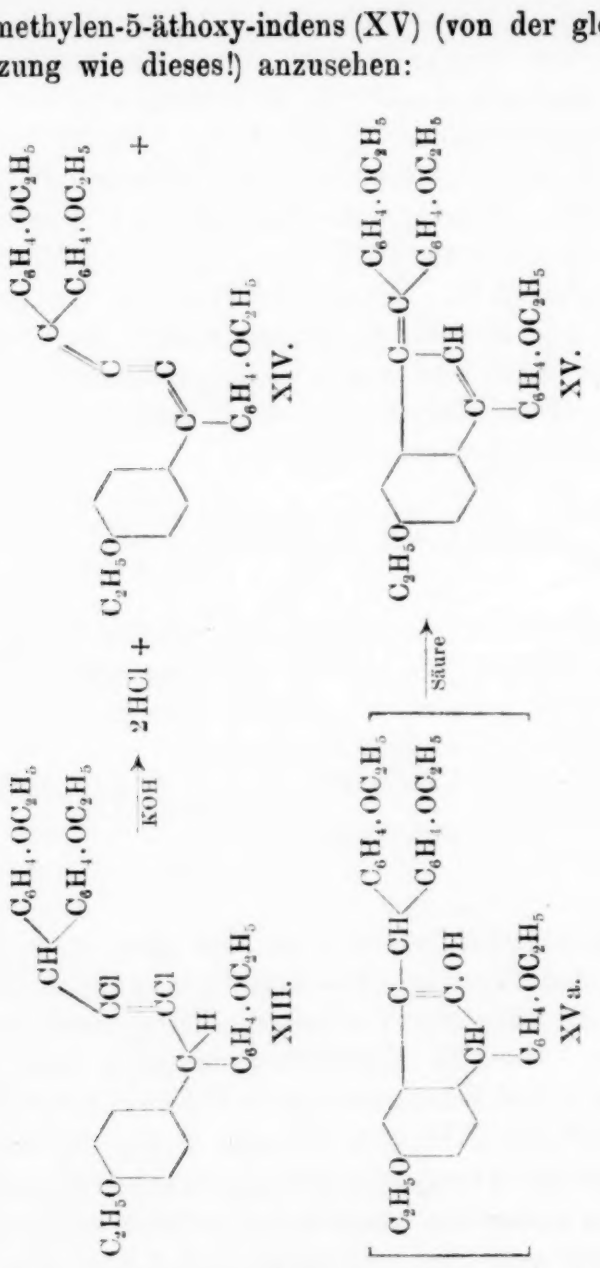
XIII.

Tetraphenetyltetrachlorbutan (XII) ging beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig oder Zinkstaub und Alkohol in das bisher nur in einer Form erhaltene Tetraphenetyldichlorbuten (XIII) über. Dieselbe Verbindung entstand auch unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff beim Behandeln von Tetraphenetyltetrachlorbutan (XII) mit Wasserstoff und Palladium.

Wurde das Tetraphenetyldichlorbuten (XIII) mit Natriumalkoholat in siedendem Amylalkohol gekocht, so entstand neben Kochsalz das gelb- bis orangefarbene 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetylbutatrien-1,2,3 und eine harzige Masse (XVa), welche beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure in eine, bisher nur als dunkelrotes Pulver erhaltene Verbindung überging. Sie ist wohl als ein Umwandlungsprodukt des 1-p-Phenetyl-3-p,p'-

[1]) Ber. **54**, 2016 (1921).

diphenetylmethylen-5-äthoxy-indens (XV) (von der gleichen Zusammensetzung wie dieses!) anzusehen:



Tetraphenetylbutatrien (XIV) erleidet unter dem Einfluß des Sonnenlichts — genau wie die bisher beschriebenen Tetraarylbutatriene auch[1]) — eine Veränderung. Die entstandene

[1]) K. Brand, Ber. **54**, 2005 (1921); K. Brand u. Fr. Kercher, Ber. **54**, 2015 (1921).

Verbindung bildet grünlichgelbe, stark fluorescierende Krystalle und hat das doppelte Molekulargewicht wie Tetraphenetylbutatrien. Vielleicht kommt ihr die Formel (XVI) zu.

$$[C_2H_5O.C_6H_4]_2:C{=}C{-}C{=}C:[C_6H_4.OC_2H_5]_2$$
$$[C_2H_5O.C_6H_4]_2:C{=}C{-}C{=}C:[C_6H_4.OC_2H_5]_2$$

XVI.

Wie zu erwarten war, zerfällt Tetraphenetylbutatrien (XIV) beim Behandeln mit Chromsäure in Kohlendioxyd und p,p'-Diäthoxybenzophenon (XVII) und wird von Natrium und siedendem Amylalkohol zu 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetylbutan (XVIII) reduziert.

$$(C_2H_5O.C_6H_4)_2:C{=}C{=}C{=}C:(C_6H_4.OC_2H_5)_2$$

$$\xrightarrow{6O+} 2(C_2H_5O.C_6H_4)_2CO+2CO_2; \qquad \xrightarrow{+6H} (C_2H_5O.C_6H_4)_2CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(C_6H_4.OC_2H_5)_2$$

XVII. XVIII.

Auch von Zinkstaub und Eisessig wird das Tetraphenetylbutatrien (XIV) reduziert. Aber die entstandene Verbindung ist nicht das erwartete 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-butadien-1,3 [1]) (XXVII), wenn auch die Analyse auf diese Verbindung stimmt.

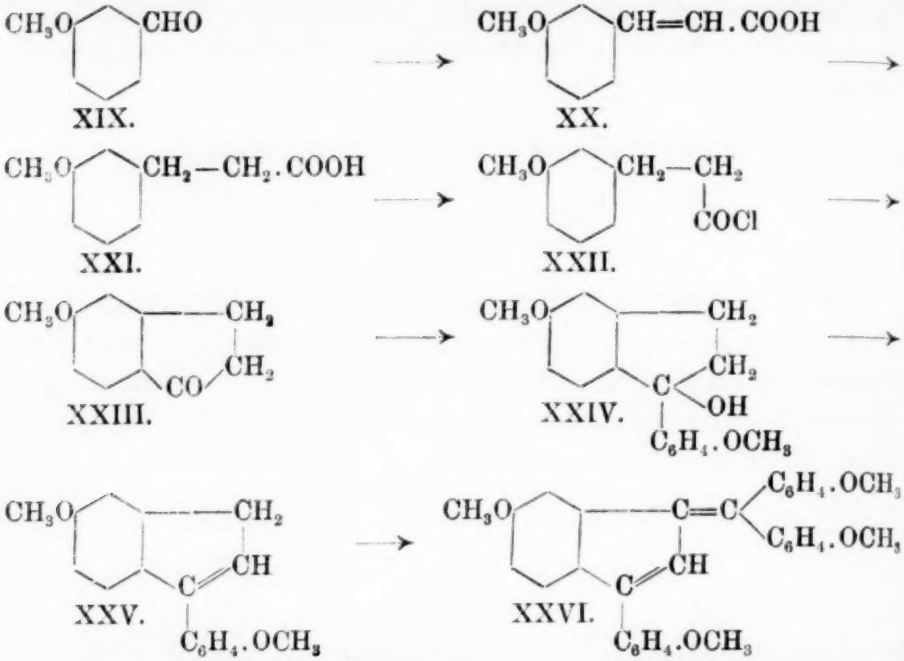
Anhang

Vor einiger Zeit haben K. Brand und L. Berlin [2]) die Konstitution des 1-Phenyl-3-diphenylmethylen-indens durch Synthese sicher gestellt. Wir haben versucht auf dem gleichen Wege, der durch die folgenden Formeln festgelegt ist, das 1-p-Anisyl-3-p,p'-dianisylmethylen-5-methoxy-inden aufzubauen.

---

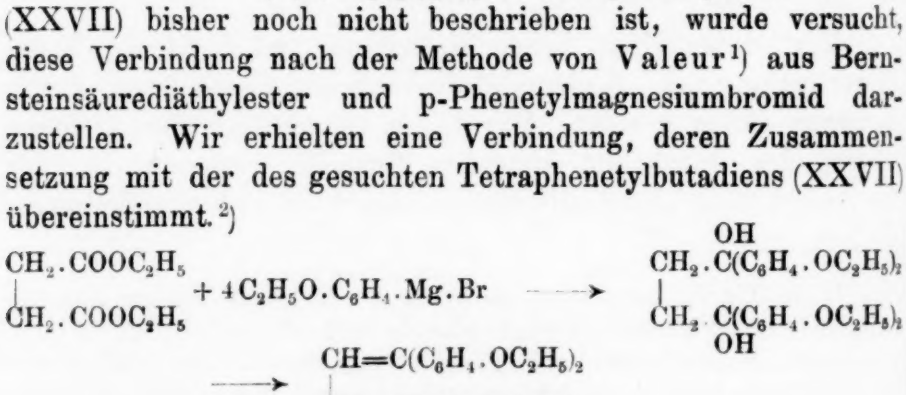
[1]) Da Tetraphenetylbutatrien schon bei längerem Kochen mit Eisessig in das 1-Phenetyl-3-diphenetylmethylen-5-äthoxy-inden (XV) übergeht, muß immerhin mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die erhaltene Verbindung ein Reduktionsprodukt dieses Indenabkömmlings ist. Auf die Umlagerung der Tetraarylbutatriene in Indenabkömmlinge kommen wir demnächst ausführlich zurück. Das Tetraphenetylbutadien haben wir inzwischen auf anderem Wege erhalten, es schmilzt bei 202°.

[2]) K. Brand u. L. Berlin, Ber. 57, 846 (1924).



Aber schon die Überführung von 5-Methoxyindanon-1 (XXIII) in 1-p-Anisyl-1-oxy-5-methoxyindan (XXIV) bzw. in 1-p-Anisyl-5-methoxyinden (XXV) mit Hilfe von p-Anisylmagnesiumbromid gelang nicht sicher, und die Kondensation des letzteren mit p,p'-Dimethoxybenzophenon zum 1-p-Anisyl-3-p,p'-dianisylmethylen-5-methoxyinden (XXVI) konnte bisher noch nicht mit Erfolg durchgeführt werden.

Da das 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetylbutadien-1,3 (XXVII) bisher noch nicht beschrieben ist, wurde versucht, diese Verbindung nach der Methode von Valeur[1]) aus Bernsteinsäurediäthylester und p-Phenetylmagnesiumbromid darzustellen. Wir erhielten eine Verbindung, deren Zusammensetzung mit der des gesuchten Tetraphenetylbutadiens (XXVII) übereinstimmt.[2])



XXVII.

[1]) Bl. [3] **29**, 683 (1903).

[2]) Sie zeigt auch die Eigenschaften und den Schmelzpunkt des inzwischen auf anderem Wege dargestellten Tetraphenetylbutadiens.

Versuche

I. 1,1-Diphenyl-2,2,2-trichloräthan

A. Reduktion von 1,1-Diphenyl-2,2,2-trichloräthan mit Palladium und Wasserstoff

a) In der Ente: In der Schüttelente wurden 0,2 g Palladium–Calciumcarbonat-Katalysator[1]), welcher in 20 ccm Wasser aufgeschlämmt war, vollständig mit Wasserstoff reduziert. Hierauf wurde unter Vermeidung von Luftzutritt eine Lösung von 2,75 g ($^1/_{100}$ Mol) Diphenyltrichloräthan[2]) in 15 ccm Pyridin und 50 ccm 90prozent. Alkohol in die Ente gegeben, und die Mischung nach Anschluß der Wasserstoffbürette unter gelindem Erwärmen auf etwa 50° auf der Maschine geschüttelt. Schon nach kurzer Zeit schieden sich Krystalle ab, und nachdem die Reaktionsflüssigkeit $^1/_{200}$ Mol Wasserstoff[3]) (112 ccm, 0°, 760 mm) aufgenommen hatte, wurden diese Krystalle samt dem Katalysator abgesaugt (Mutterlauge A).

Dieser Mischung wurde das Reduktionsprodukt durch erschöpfendes Auskochen mit Essigester entzogen, und die katalysatorfreien Filtrate wurden durch Destillation — zum Schluß unter vermindertem Druck — vom Essigester befreit. Der Rückstand wurde nach dem Auskochen mit Alkohol (Mutterlauge B) wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert und lieferte das 1,1,4,4-Tetraphenyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan (I) vom Schmp. 187—188° in farblosen Krystallen, welche die von K. Brand[4]) angegebenen Eigenschaften besaßen. Die Ausbeute betrug bis zu 54,5% der Theorie.

Die alkoholische Lösung B schied beim Abkühlen farblose Krystalle vom Schmp. 108—110° ab, welche sich als 1,1,4,4-Tetraphenyl-2,3-dichlorbuten-2[4]) (II) (Mischschmelzpunkt) erwiesen.

---

[1]) Ber. **49**, 1063 (1916).

[2]) Dargestellt aus Chloralhydrat, Benzol und konz. Schwefelsäure. A. v. Baeyer, Ber. **5**, 1098 (1872).

[3]) Gemessen, nachdem die Ente Zimmertemperatur angenommen hatte.

[4]) Ber. **54**, 1995 (1921).

Die Mutterlauge A wurde zur Aufnahme des Pyridins in salzsäurehaltiges Wasser gegossen. Das nach einiger Zeit abgeschiedene Öl wurde von der darüberstehenden Flüssigkeit getrennt, mit Alkohol und Petroläther verrieben und die hierbei abgeschiedenen Krystalle mit Alkohol ausgekocht. Dabei blieb 1,1,4,4-Tetraphenyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan (I) ungelöst zurück; es schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 187 bis 188°. Das alkoholische Filtrat schied bei 108—110° schmelzendes 1,1,4,4-Tetraphenyl-2,3-dichlorbuten-2 (II) ab, welches als solches auch durch Überführung in das bei 240° schmelzende 1,1,4,4-Tetraphenylbutatrien-1,2,3[1]) (III) sicher charakterisiert wurde.

b) Im offenen Kolben. In einem mit Rückflußkühler und Wasserstoffeinleitungsrohr versehenen, auf dem Wasserbade erwärmten Rundkolben wurden 1—1,5 g in 20 ccm Wasser aufgeschlämmter Palladium–Calciumcarbonat-Katalysator vollständig mit Wasserstoff reduziert. Hierauf wurde durch den Rückflußkühler eine Lösung von 10 g Diphenyltrichloräthan in 15 ccm Pyridin und 100 ccm 96 prozent. Alkohol zu dem Katalysator gegeben und durch den kochenden Kolbeninhalt etwa 5—6 Stunden lang ein mäßiger Wasserstoffstrom geleitet. Das nach dem Erkalten der Flüssigkeit abgeschiedene, mit Katalysator durchsetzte Reduktionsprodukt wurde abfiltriert und wie oben unter a) beschrieben aufgearbeitet. In der Hauptsache wurde das nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 187 bis 188° schmelzende 1,1,4,4-Tetraphenyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan[2]) (I) erhalten und zwar in einer Ausbeute bis zu 60%. Nebenher war in geringer Menge auch noch 1,1,4,4-Tetraphenyl-2,3-dichlorbuten-2 (II) vom Schmp. 126°[2]) entstanden.

B. Reduktion von 1,1-Diphenyl-2,2,2-trichloräthan mit Nickel und Wasserstoff

Zur Herstellung des Nickelkatalysators diente ein aus Nickelsulfat und Natriumcarbonat bereitetes Nickelcarbonat, welches im U-Rohr bei 300° mit Wasserstoff reduziert wurde.

Die Lösung von 2,75 g ($^1/_{100}$ Mol) Diphenyltrichloräthan in

[1]) K. Brand, Ber. 54, 2002 (1921).
[2]) Ber. 54, 1995 (1921).

10 ccm Pyridin und 70—80 ccm 80 prozent. Alkohol wurde in die Schüttelente gebracht. Hierzu wurden 5 g frisch reduziertes Nickel unter möglichster Vermeidung von Luftzutritt mit 50 ccm 80 prozent. Alkohol gespült und nun die Mischung nach Anschluß der Wasserstoffbürette unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln auf der Maschine bis zur Aufnahme von $^1/_{200}$ Mol Wasserstoff (112 ccm, 0°, 760 mm) geschüttelt.

Die von dem Katalysator abfiltrierte Flüssigkeit wurde durch Destillation von der Hauptmenge des Alkohols und Pyridins befreit, der Destillationsrückstand zur Beseitigung der letzten Pyridinreste in mit Salzsäure versetztes Wasser gegossen und die trübe Flüssigkeit bis zur Klärung gekocht. Das ausgeschiedene und abgetrennte Öl wurde mit Alkohol ausgekocht, wobei ein Teil ungelöst blieb. Dieser gab beim Umkrystallisieren aus Eisessig farblose Krystalle von 1,1,4,4-Tetraphenyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan vom Schmp. 187—188°[1]) in einer Ausbeute von 18%.

Das alkoholische Filtrat schied beim Erkalten neben unverändertem Diphenyltrichloräthan (Schmp. 64°) noch Spuren von Tetraphenyldichlorbuten ab.

In einem anderen Falle wurden mit Nickel nebeneinander 1,1-Diphenyl-2,2-dichloräthan vom Schmp. 74°[2]) und 1,1,4,4-Tetraphenyl-2,3-dichlorbuten-2 vom Schmp. 124—126° erhalten, welch letzteres mit alkoholischer Kalilauge das bei 240° schmelzende 1,1,4,4-Tetraphenylbutatrien-1,2,3[3]) gab. Gelegentlich wurde auch einmal ein 1,1,4,4-Tetraphenyl-2,3-dichlorbuten-2 vom scharfen Schmp. 137° erhalten[4]), welches wohl das eine der beiden stereoisomeren Butene in reiner Form war.

Bei der Reduktion von 10 g Diphenyltrichloräthan im Kolben mit Wasserstoff und Nickel[5]) wurden 17,5% Tetraphenyldichlorbuten und 5% Diphenyldichloräthan erhalten.

---

[1]) Ber. **54**, 1995 (1921).

[2]) Die Verbindung löste sich gemäß den Angaben von K. Brand, Ber. **46**, 2938 (1913), in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

[3]) K. Brand, Ber. **54**, 2002 (1921).

[4]) Sonst wurden immer unscharf schmelzende Gemische beider stereoisomeren Tetraphenyldichlorbutene (106—110° und 124—126°) erhalten.

[5]) In der unter A. b) angegebenen Weise.

Hierbei beobachteten wir außerdem noch reichliche Bildung von Acetaldehyd.[1]) Versuche zur Reduktion von Diphenyltrichloräthan mit Kupfer und Wasserstoff schlugen bisher fehl.

C. Reduktion des bei der katalytischen Reduktion entstandenen 1,1,4,4-Tetraphenyl-2,2,3,3-tetrachlorbutans (I)

1. 7,5 g Tetraphenyltetrachlorbutan wurden in der von K. Brand[2]) angegebenen Weise mit Zinkstaub und Eisessig reduziert. Es wurde das in farblosen Nadeln krystallisierende, bei 108—110° schmelzende Tetraphenyldichlorbuten (II) erhalten.

2. 2 g Tetraphenyltetrachlorbutan wurden mit durch Palladium–Calciumcarbonat-Katalysator erregtem Wasserstoff in der von K. Brand[2]) beschriebenen Weise behandelt. Sie nahmen die für die Entfernung von 2 Chlor nötige Menge Wasserstoff auf (93 ccm, 0°, 760 mm) und gaben ein bei 110—112° schmelzendes Tetraphenyldichlorbuten (II) in einer Ausbeute von 85%.

D. Umwandlung von 1,1,4,4-Tetraphenyl-2,3-dichlorbuten-2 (II) in 1,1,4,4-Tetraphenyl-butatrien-1,2,3 (III) und 1-Phenyl-3-diphenylmethylen-inden (V)[3])

3,1 g Tetraphenyldichlorbuten wurden in 75 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 5 g Stangenkali in 10 ccm Wasser und 15 ccm Alkohol 6 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Die entstandene Reaktionsflüssigkeit lieferte beim Aufarbeiten in der von Brand angegebenen Weise das bei 240° schmelzende gelbe 1,1,4,4-Tetraphenylbutatrien-1,2,3, dessen Farbe je nach der Art des Umkrystallisierens zwischen Hellgelb und fast Orangegelb wechselt, und das bei 207° schmelzende orangefarbene 1-Phenyl-3-diphenylmethylen-inden.

---

[1]) K. Brand, Ber. **54**, 1988 (1921).

[2]) K. Brand, Ber. **54**, 1997 (1921).

[3]) K. Brand, Ber. **54**, 2002 (1921); vgl. auch K. Brand u. L. Berlin, Ber. **57**, 846 (1924).

II. 1,1-p,p'-Dianisyl-2,2,2-trichloräthan

A. Reduktion von 1,1-p,p'-Dianisyl-2,2,2-trichloräthan mit Palladium und Wasserstoff

a) In der Ente. Eine Lösung von 3,4 g ($^1/_{100}$ Mol) Dianisyltrichloräthan[1]) in 15—20 ccm Pyridin und 50 ccm 96-prozent. Alkohol wurde unter Zusatz von 0,5 g Palladium–Calciumcarbonat-Katalysator in der oben beschriebenen Weise in der Schüttelente unter mäßigem Erwärmen so lange mit Wasserstoff geschüttelt, bis $^1/_{200}$ Mol Wasserstoff (112 ccm, 0°, 760 mm) absorbiert worden waren. Das ausgeschiedene krystalline Reduktionsprodukt wurde mit dem Katalysator zusammen abgesaugt (Mutterlauge A) und erschöpfend mit Essigester ausgekocht. Die Essigesterlösung wurde durch Destillation — zum Schluß unter vermindertem Druck — vom Essigester befreit und die zurückgebliebene klebrige Masse mit Alkohol ausgekocht. Der in Alkohol unlösliche Anteil wurde zuerst aus Eisessig und schließlich mehrmals aus Essigester umkrystallisiert. Er lieferte farblose Krystalle von 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraanisyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan[2]) vom Schmp. 204° in einer Ausbeute von 26,6%. Das beim Auskochen des rohen Reduktionsproduktes mit Alkohol erhaltene Filtrat ließ nach längerem Stehen farblose, bei 124° schmelzende Krystalle von 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraanisyl-2,3-dichlorbuten[2]) (VII) fallen, welche beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in das bei 242° schmelzende 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraanisylbutatrien[2]) (X) übergingen.

Die auf dem Wasserbade von dem größten Teil des Alkohols und Pyridins befreite Mutterlauge A wurde mit verdünnter Salzsäure gut durchgeschüttelt. Das nach längerem Stehen abgeschiedene und abgetrennte Öl wurde beim Verreiben mit Alkohol und Petroläther schließlich krystallin und durch Dekantieren mit Alkohol konnte die Schmiere von den Krystallen getrennt werden. Die abgetrennten Krystalle lieferten beim Auskochen mit Alkohol einen in Alkohol unlöslichen Rückstand des bei 204° schmelzenden 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraanisyl-

[1]) Erhalten aus Anisol und Chlorhydrat; vgl. K. Elbs, dies. Journ. [2] 47, 68 (1893).

[2]) K. Brand u. Fr. Kercher, Ber. 54, 2007 (1921).

2,2,3,3-tetrachlorbutans (VI) (aus Eisessig) und ein Filtrat, welches neben unverändertem p,p'-Dianisyltrichloräthan (Schmp. 78°) 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraanisyl-2,3-dichlorbuten-2 (VII) vom Schmp. 124° lieferte.[1])

b) Im offenen Kolben. In einem auf dem Wasserbade erwärmten, mit Rückflußkühler und Wasserstoffeinleitungsrohr versehenen Rundkolben wurde in der oben beschriebenen Weise eine Lösung von 10 g Dianisyltrichloräthan in 20 ccm Pyridin und 100 ccm 96 prozent. Alkohol in Gegenwart von 1—1,5 g Palladium–Calciumcarbonat-Katalysator etwa 4—5 Stunden lang mit Wasserstoff behandelt. Die Flüssigkeit färbte sich braun und schied beim Erkalten eine braune, schmierige Masse ab. Sie wurde abgetrennt und in der unter a) beschriebenen Weise aufgearbeitet. Es wurde so 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraanisyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan (VI) vom Schmp. 204° in einer Ausbeute von 14—15% erhalten.

B. Reduktion des bei der katalytischen Reduktion entstandenen 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraanisyl-2,2,3,3-tetrachlorbutans (VI)

1. 1,5 g Tetraanisyltetrachlorbutan wurde in der von K. Brand und Fr. Kercher[2]) angegebenen Weise mit Zinkstaub und Eisessig behandelt und dabei ein Gemisch der beiden stereoisomeren 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraanisyl-2,3-dichlorbutene-2 (VII) erhalten. Es begann bei 126° zu schmelzen. Die Hauptmenge schmolz bei 130° und bei 150° wurde die Schmelze vollständig klar.

2. Die Lösung von 2 g Tetraanisyltetrachlorbutan in 40 ccm Pyridin und 20 ccm 96 prozent. Alkohol wurde in der Ente unter Zuhilfenahme von 1 g in 20 ccm Wasser aufgeschlämmtem Palladium–Calciumcarbonat-Katalysator mit Wasserstoff geschüttelt. Es wurde etwas mehr als die für die Entfernung von 2 Atomen Chlor erforderliche Menge Wasserstoff (72,2 ccm, 0°, 760 mm) aufgenommen. Die Flüssigkeit wurde von dem Katalysator abfiltriert und dieser mehrmals mit Alkohol ausgekocht. Die

[1]) Es lieferte beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge das bei 242° schmelzende Tetraanisylbutatrien (X).

[2]) K. Brand u. Fr. Kercher, Ber. 54, 2007 (1921).

vereinigten Filtrate wurden von der Hauptmenge des Alkohols durch Destillation befreit und der Rückstand bis zur Klärung mit verdünnter Salzsäure aufgekocht. Das abgeschiedene und beim Erkalten erstarrte Öl wurde aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, mehrmals umkrystallisiert und lieferte in der Hauptsache (88 %) das bei 182° schmelzende 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraanisyl-2,3-dichlorbuten-2 [1]) (VII). Nebenbei beobachteten wir das Auftreten von Spuren einer prächtig grün fluorescierenden Verbindung vom Schmp. 149°, die sehr wahrscheinlich mit dem von K. Brand und Matsui [2]) beschriebenen 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraanisylbutadien-1,3 (IX) identisch ist.

C. Umwandlung von 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraanisyl-2,3-dichlorbuten-2 (VII) in 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraanisylbutatrien-1,2,3 (X) und 1-p-Anisyl-3-p,p′-dianisylmethylen-5-methoxy-inden (XI)

Beim Kochen von 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraanisyl-2,3-dichlorbuten-2 mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat und Aufarbeiten der erhaltenen Reaktionsflüssigkeit in der von K. Brand und Fr. Kercher angegebenen Weise [3]) wurde das bei 242° schmelzende 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraanisylbutatrien-1,2,3 (X) (aus Benzol umkrystallisiert) und das bei 173° schmelzende 1-p-Anisyl-3-p,p′-dianisylmethylen-5-methoxy-inden (XI) (aus Eisessig oder Essigester) erhalten.

III. 1,1-p,p′-Diphenetyl-2,2,2-trichloräthan

A. Reduktion von 1,1-p,p′-Diphenetyl-2,2,2-trichloräthan mit Palladium und Wasserstoff

a) Die Lösung von 1,85 g ($^1/_{200}$ Mol) Diphenetyltrichloräthan [4]) in 15 ccm Pyridin und 25 ccm 96 prozent. Alkohol wurde in üblicher Weise unter Erwärmen mit 0,3 g Palladium–Calciumcarbonat-Katalysator und Wasserstoff bis zur Aufnahme

[1]) K. Brand u. Fr. Kercher, Ber. **54**, 2014 (1921).
[2]) Ber. **46**, 2942 (1913).
[3]) K. Brand u. Fr. Kercher, Ber. **54**, 2007 (1921).
[4]) Erhalten aus Phenetol und Chloralhydrat siehe Fritsch u. Feldmann, Ann. Chem. **306**, 77 (1899).

von $^1/_{400}$ Mol (56 ccm, 0°, 760 mm) Wasserstoff in der Ente geschüttelt. Die ausgeschiedene braune, schmierige Masse wurde zusammen mit dem Katalysator abfiltriert und von letzterem durch mehrmaliges Auskochen mit Essigester getrennt. Die beim Abdestillieren des Essigesters — zum Schluß unter vermindertem Druck — zurückbleibende braune, schmierige Masse wurde zunächst mit Alkohol ausgekocht und dann aus Eisessig unter Zusatz von Äther umkrystallisiert. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol–Essigester unter Zusatz von Sorboid II war das 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan (XII) farblos und schmolz bei 130°. Die Ausbeute betrug 18%.

3,750 mg gaben 8,815 mg CO_2 und 1,855 mg H_2O.
0,1214 g „ 0,1022 g AgCl.
0,1115 g „ 0,0960 g AgCl.
0,1336 g „ 0,1142 g AgCl.

Berechnet für $C_{36}H_{38}O_4Cl_4$:		Gefunden:		
C	63,9	64,1	—	— %
H	5,6	5,5	—	— „
Cl	21,0	20,8	21,2	21,1 „

Tetraphenetyltetrachlorbutan löst sich leicht in Benzol, Toluol, Xylol, Essigester, heißem Eisessig und Aceton, sehr leicht in Pyridin und Chloroform und weniger gut in Alkohol und kaltem Eisessig.

Neben dem Tetraphenetyltetrachlorbutan waren bei der Reduktion von Diphenetyltrichloräthan noch orangefarbene Nädelchen entstanden, welche sich leicht in Eisessig und Essigester lösten. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Eisessig unter Zusatz von Sorboid II wurden sie vollkommen farblos vom Schmp. 146—147° erhalten (Ausbeute 8%). Sie erwiesen sich auf Grund der Analyse als 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-2,3-dichlorbuten-2 (XIII).

3,553 mg gaben 9,31 mg CO_2 und 2,06 mg H_2O.
0,1104 g „ 0,0530 g AgCl.
0,1384 g „ 0,0660 g AgCl.

Berechnet für $C_{36}H_{38}O_4Cl_2$:		Gefunden:	
C	71,4	71,5	— %
H	6,3	6,5	— „
Cl	11,7	11,9	11,8 „

Tetraphenetyldichlorbuten ist fast unlöslich in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Alkohol und reichlich löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Amylalkohol, heißem Eisessig und Aceton, sehr leicht wird es auch von Pyridin, Chloroform und Essigester, weniger gut von kaltem Eisessig und kaltem Aceton aufgenommen.

b) Eine Lösung von 1,85 g ($^1/_{200}$ Mol) Diphenetyltrichloräthan in 15 ccm Pyridin und 25 ccm 96 prozent. Alkohol wurde in der üblichen Weise unter Erwärmen in der Ente mit Wasserstoff unter Zusatz von 0,5 g Palladium–Calciumcarbonat-Katalysator reduziert. Bereits nach einiger Zeit schied die Lösung gelbbraune Öltröpfchen ab. Sobald die Flüssigkeit $^1/_{200}$ Mol Wasserstoff (112 ccm, 0°, 760 mm) aufgenommen hatte, wurde der Katalysator samt der ausgeschiedenen schmierigen Masse abfiltriert. Das Reduktionsprodukt wurde in kochendem Essigester aufgenommen, vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat durch Destillation, zum Schluß unter vermindertem Druck, vom Essigester befreit. Es hinterließ eine braune, schmierige, bisweilen krystallin werdende Masse, die nach dem Auskochen mit Alkohol aus heißem Eisessig (A) umkrystallisiert das 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-2,3-dichlorbuten-2 (XIII) zunächst in orange gefärbten Krystallen vom Schmp. 145° in einer Ausbeute von 27 % lieferte, welche für die weiteren Reaktionen (s. u.) ohne weitere Reinigung verwendet werden konnten. In der unter a) beschriebenen Weise gereinigt, lieferte das Tetraphenetyldichlorbuten farblose Krystalle vom Schmp. 146—147°.

Die bei der Krystallisation aus Eisessig erhaltene Mutterlauge (A) wurde nach Zusatz von etwas Äther sich selbst überlassen und lieferte nach längerem Stehen kleine, fast farblose Kryställchen von 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan (XII) vom Schmp. 129—130° (aus Alkohol–Essigester, Schmp. 130°) in einer Ausbeute von 4 %.

Aus der von dem Katalysator und dem Reduktionsprodukt abfiltrierten Mutterlauge wurde nach dem Abdestillieren des Alkohols und Pyridins ein Öl erhalten, welches nach dem Kochen mit Eisessig schließlich in sehr geringer Menge Krystalle von Tetraphenetyltetrachlorbutan (XII), Tetraphenetyldichlorbuten (XIII) und von Diphenetyltrichloräthan gab.

c) In einem auf dem Wasserbade erwärmten mit Rückflußkühler und Wasserstoffeinleitungsrohr versehenen Kolben wurde eine Lösung von 10 g Diphenetyltrichloräthan in 20 ccm Pyridin und 100 ccm 96 prozent. Alkohol unter dem Einfluß von 1—1,5 g Palladium–Calciumcarbonat-Katalysator 6 bis 8 Stunden lang mit Wasserstoff in mäßigem Strom wie oben behandelt. Die Flüssigkeit nahm hierbei schließlich tiefbraune Farbe an. Nach dem Erkalten schied sich auf dem Kolbenboden zusammen mit dem Katalysator eine braune, schmierige Masse ab, von der die überstehende Flüssigkeit abgegossen wurde. Die Mischung von Reduktionsprodukt und Katalysator wurde wie unter a) angegeben aufgearbeitet. In einer Ausbeute von 25 % wurde 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-2,3-dichlorbuten-2 (XIII) erhalten, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 146—147° schmolz.

B. Reduktion von 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan (XIII) zu 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-2,3-dichlorbuten-2 (XIII)

a) Mit Zinkstaub und Eisessig. Eine Lösung von 2 g Tetraphenetyltetrachlorbutan in 60 ccm Eisessig wurde am Rückflußkühler mit 2 g Zinkstaub 8—10 Stunden lang gekocht und dann die Flüssigkeit noch heiß vom Zinkstaub abfiltriert. Dieser wurde mehrmals mit Eisessig ausgekocht und die vereinigten Filtrate durch Destillation von einem Teil des Eisessigs befreit. Der Rückstand wurde in Wasser gegossen und die Mischung bis zur Klärung gekocht. Das ausgeschiedene Öl erstarrte beim Erkalten. Es wurde mehrmals aus Alkohol-Essigester umkrystallisiert und lieferte bei 146—147° schmelzende Krystallnädelchen von Tetraphenetyldichlorbuten. Eine Mischprobe mit dem in obiger Weise erhaltenen Tetraphenetyldichlorbuten schmolz ebenfalls bei 146—147°. Ausbeute 90 %.

b) Mit Zinkstaub und Alkohol. 0,75 g fein pulverisiertes Tetraphenetyltetrachlorbutan wurde $2\frac{1}{2}$ Tage lang mit 75 ccm Alkohol und 0,8 g Zinkstaub am Rückflußkühler gekocht und die noch heiße Lösung vom Zinkstaub getrennt. Das Filtrat schied beim Erkalten farblose Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol–Essigester bei 146—147°

schmolzen und sich als Tetraphenetyldichlorbuten erwiesen (Mischschmelzpunkt).

c) **Mit Wasserstoff und Palladium.** Beim Schütteln einer Lösung von 0,67 g Tetraphenetyltetrachlorbutan in 25 ccm Pyridin und 20 ccm 96 prozent. Alkohol mit Palladium–Calciumcarbonat-Katalysator und Wasserstoff unter Erwärmen in der oben beschriebenen Weise wurde die für die Entfernung von zwei Chloratomen nötige Menge Wasserstoff (22,4 ccm, 0°, 760 mm) aufgenommen. Der Katalysator wurde abfiltriert, mehrmals mit Alkohol ausgekocht und die vereinigten Filtrate vom größten Teile des Alkohols und Pyridins durch Destillation befreit. Der Rückstand wurde in verdünnte Salzsäure gegossen und das abgeschiedene und abgetrennte braune Öl einige Zeit mit Eisessig gekocht. Die nach einiger Zeit aus der Eisessiglösung abgeschiedenen Krystalle zeigten nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol–Essigester den Schmelzpunkt (auch eine Mischprobe) des Tetraphenetyldichlorbutens von 146—147°.

C. 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-butatrien-1,2,3 (XIV) und 1-p-Phenetyl-3-p,p′-diphenetylmethylen-5-äthoxy-inden (XV)

Eine Lösung von 5 g Tetraphenetyldichlorbuten in etwa 200 ccm Amylalkohol wurde mit einer Lösung von 5 g Natrium in 75—85 ccm Alkohol versetzt und die Mischung 5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung färbte sich bald gelb und schied orangefarbene Nädelchen und Kochsalz ab. Nach dem Erkalten wurden die Krystalle abgesaugt und die Mutterlauge in der unten beschriebenen Weise behandelt. Das mit Wasser vom Kochsalz befreite Butatrien wurde mehrmals aus Essigester oder besser aus Chloroform und Alkohol umkrystallisiert. 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetylbutatrien-1,2,3 krystallisiert in Nädelchen, die bei 226° schmelzen und deren Farbe je nach Art des Krystallisationsmittels zwischen Gelb und Orange schwankt. Der Phenoläther war sofort frei von Halogen.

4,55 mg gaben 13,57 mg CO_2 und 2,835 mg H_2O.
4,61 mg „ 13,73 mg CO_2 „ 2,845 mg H_2O.

Berechnet für $C_{36}H_{36}O_4$:		Gefunden:	
C	81,2	81,4	81,3 %
H	6,7	7,0	6,9 „

Mol.-Gew. nach Rast in schmelzendem Campher:
0,0050 g und 0,0930 g Campher; $\Delta = 4°$.
0,0112 g „ 0,0788 g „ ; $\Delta = 11°$.

	Berechnet für:	Gefunden:	
Mol.-Gew.	532	537	517

Tetraphenetylbutatrien löst sich sehr leicht in Chloroform und in Pyridin, leicht in Benzol, Toluol und Xylol, sowie in heißem Eisessig und Essigester, schwerer in Amylalkohol, Aceton, kaltem Eisessig und kaltem Essigester. Von kaltem Alkohol wurde das Butatrien fast gar nicht, von siedendem Alkohol nur sehr wenig aufgenommen. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt das Butatrien mit tiefroter Farbe auf. Mit Salzsäure färbt sich das Butatrien grün. Unter dem Einfluß des Sonnenlichts polymerisiert sich die Verbindung.

Die amylalkoholische Mutterlauge hinterließ beim Behandeln mit Wasserdampf eine braune harzige Masse, welche längere Zeit am Rückflußkühler mit Alkohol und Salzsäure gekocht wurde. Die erhaltene dunkelrote Lösung schied beim Erkalten ein rotes Pulver aus, in dem unter dem Mikroskop krystallin erstarrte Öltröpfchen zu sehen waren. In gut ausgebildeten Krystallen konnte die so erhaltene Verbindung bisher noch nicht erhalten werden. Sie ist in heißem Alkohol schwer, in heißem Eisessig, Essigester, Chloroform, Benzol, Toluol, Amylalkohol und Pyridin recht gut löslich.

3,715 mg gaben 11,045 mg CO_2 und 2,175 mg H_2O.
4,520 mg „ 13,390 mg CO_2 „ 2,555 mg H_2O.

Berechnet für $C_{36}H_{36}O_4$:		Gefunden:	
C	81,2	81,1	80,8 %
H	6,7	6,6	6,3 „

Die Verbindung zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern sinterte zwischen 75—85° zu einer roten Flüssigkeit zusammen. Nach der Zusammensetzung und Bildungsweise[1]) könnte sie das 1-p-Phenetyl-3-p,p'-diphenetylmethylen-5-äthoxyinden sein. Dieser Indenabkömmling ist von uns inzwischen auf anderem Wege erhalten worden; er krystallisiert zwar langsam, aber in prachtvoll ausgebildeten roten Krystallen vom Schmp. 123°. Die eben beschriebene, zwischen 75—85°

[1]) K. Brand, Ber. **54**, 2003 (1921); K. Brand u. Fr. Kercher, Ber. **54**, 2014 (1921); G. Wendel, Inaug.-Diss. Gießen 1922; K. Brand u. L. Berlin, Ber. **57**, 846 (1924).

sinternde Verbindung dürfte daher wohl ein Umwandlungsprodukt (vielleicht auch eine Mischung polymerer Produkte) des 1-p-Phenetyl-3-p,p'-diphenetylmethylen-5-äthoxyindens sein.

D. Umwandlung von 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetylbutatrien-1,2,3 durch Licht (XVI)

Wurde fein pulverisiertes Tetraphenetylbutatrien während des Sommers unter öfterem Umschichten dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, so änderte es seine Farbe sehr bald von Orange in Hellgelb, Grünlichgelb, Kanariengelb und Ockergelb, um schließlich gelbbraun bis rotbraun zu werden. Die belichtete Verbindung wurde in wenig heißem Methyläthylketon gelöst. Die filtrierte Lösung schied nach einiger Zeit schöne, grünlichgelbe Krystalle mit starker Fluorescenz ab[1]), die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methyläthylketon bei 237 bis 238° schmolzen. Beim Schmelzen änderte sich die Farbe der Verbindung von Grün über Gelb bis Rotbraun. Von konzentrierter Schwefelsäure wurde die Verbindung, ähnlich wie das Butatrien selbst, mit intensiv roter Farbe aufgenommen.

4,235 mg gaben 12,64 mg CO_2 und 2,65 mg H_2O.
3,280 mg „ 9,78 mg CO_2 „ 2,08 mg H_2O.

Berechnet für $(C_{38}H_{36}O_4)_2$:		Gefunden:	
C	81,2	81,4	81,3 %
H	6,7	7,0	7,1 „

Mol.-Gew. nach Rast in schmelzendem Campher:
0,0042 g und 0,0761 g Campher; $\Delta = 2°$.
0,0035 g „ 0,0662 g „ ; $\Delta = 2°$.

	Berechnet:	Gefunden:	
Mol.-Gew.	1064	1104	1057

E. Oxydation von 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetylbutatrien-1,2,3

Zu 0,5 g fein pulverisiertem mit 50 ccm Eisessig auf dem Wasserbade erwärmten Tetraphenetylbutatrien wurde eine Lösung von 0,6 g Chromsäure in wenig Wasser und Eisessig zugetropft. Unter Kohlensäureentwicklung färbte sich die Flüssigkeit grün. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung mit einigen Tropfen Natriumbisulfitlösung zur Reduktion von unverbrauchter Chromsäure versetzt, der größte Teil des Eisessigs im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit

[1]) Aus der mit $^1/_3$ Raumteil Alkohol versetzten Mutterlauge konnte noch eine weitere Krystallisation erhalten werden.

Wasser versetzt. Das flockig ausgeschiedene, bräunliche Oxydationsprodukt wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mehrmals mit Sodalösung (A) und Wasser gewaschen, getrocknet und vom Äther befreit. Der Rückstand lieferte bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Sorboid II das p,p'-Diäthoxybenzophenon (XVII) vom Schmelzpunkt 131° und den von Staedel[1]) angegebenen Eigenschaften.

3,460 mg gaben 9,535 mg CO_2 und 2,138 mg H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{18}O_3$:		Gefunden:
C	75,6	75,2 %
H	6,6	6,9 „

0,5 g Tetraphentylbutatrien sollen bei der Oxydation 0,509 g Diäthoxybenzophenon geben; erhalten wurden 0,45 g Diäthoxybenzophenon. Die Sodalösung A zeigte beim Ansäuern mit HCl keinerlei Trübung.

F. Reduktion von 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetylbutatrien-1,2,3 zu 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetylbutan (XVIII)

In die am Rückflußkühler siedende Lösung von 1 g Tetraphenetylbutatrien in 100 ccm Amylalkohol wurden nach und nach 6 g Natrium in kleinen Portionen eingetragen. Nachdem die Lösung farblos geworden war und sich alles Natrium gelöst hatte, wurde die Reaktionsmasse mit einer Mischung von 25 ccm Eisessig und 25 ccm Wasser versetzt und der Amylalkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Das im Destillationskolben in gelben Öltröpfchen abgeschiedene Reduktionsprodukt wurde abfiltriert und aus heißem Äthylalkohol umkrystallisiert. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Äthyl- oder Methylalkohol wurden schließlich farblose, bei 88° schmelzende, zu Drusen vereinigte Nädelchen erhalten, deren Zusammensetzung der des 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetylbutans entsprach. Ausbeute 90%.

4,205 mg gaben 12,400 mg CO_2 und 2,970 mg H_2O.
3,910 mg „ 11,510 mg CO_2 „ 2,792 mg H_2O.

Berechnet für $C_{36}H_{42}O_4$:		Gefunden:	
C	80,2	80,4	80,3 %
H	7,9	7,9	8,0 „

Die Verbindung löst sich sehr leicht in Essigester, Aceton, Chloroform und Pyridin, leicht in Benzol, Toluol, Xylol und

[1]) W. Staedel, Ann. Chem. **194**, 330 (1878); vgl. Ann. Chem. **306**, 86 (1899); Ber. **28**, 2871 (1895).

Eisessig, schwerer in kaltem und gut in heißem Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol.

G. Reduktion von 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetylbutatrien-1,2,3 mit Zinkstaub und Eisessig

Die am Rückflußkühler siedende Lösung von 0,5 g Tetraphenetylbutatrien in 80 ccm Eisessig wurde mit 4—5 g amalgamiertem Zinkstaub versetzt. Nach 6—7 stündigem Kochen wurden nochmals 2—3 g amalgamierter Zinkstaub und 20 ccm Eisessig zugefügt und weitere 6—7 Stunden gekocht. Zunächst färbte sich die orange Lösung rot, hellte sich dann auf und wurde schließlich fast ganz farblos. Die noch heiß vom Zinkstaub abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum vom größten Teile des Eisessigs befreit und dann in Wasser gegossen. Das abgeschiedene bräunliche Reduktionsprodukt wurde abgesaugt und unter Zusatz von Sorboid II wiederholt aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Es wurden schließlich farblose Nädelchen erhalten, die bei 134° schmolzen. Sie sind nicht das erwartete 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetylbutadien-1,3 (XXVII), mit dem sie nur die gleiche Zusammensetzung teilen.[1])

3,360 mg gaben 9,980 mg CO_2 und 2,150 mg H_2O.
3,205 mg „ 9,480 mg CO_2 „ 2,060 mg H_2O.

Berechnet für $C_{36}H_{38}O_4$:		Gefunden:	
C	80,9	81,0	80,7 %
H	7,2	7,1	7,2 „

Die Verbindung ist sehr gut löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Essigester, Aceton, Chloroform, Pyridin und Schwefelkohlenstoff, weniger gut in Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol. Ihre Lösungen zeigen schwache Fluorescenz. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff nahm auf Zusatz von Brom unter Bromwasserstoffentwicklung tiefrote Farbe an.

Anhang

Versuch zur Synthese von 1-p-Anisyl-3-p,p′-dianisylmethylen-5-methoxy-inden

m-Methoxyzimtsäure (XX)

Technischer m-Oxybenzaldehyd vom Schmp. 97° wurde aus heißem Wasser (10 g Aldehyd auf 100 ccm Wasser) in feinen

[1]) Vgl. Anm. 1 S. 357 und Anm. 2 S. 358.

Krystallen vom Schmp. 104° erhalten. Er gab beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge den m-Methoxybenzaldehyd (XIX)[1]) vom Sdp.$_{15\,mm}$ 103° in einer Ausbeute von 87%. Dieser lieferte beim Behandeln mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid nach Perkin[2]) die in farblosen Nadeln krystallisierende m-Methoxyzimtsäure vom Schmelzpunkt 116°. Posner[3]) erhielt diese Säure aus m-Methoxybenzaldehyd und Malonsäure mit alkoholischem Ammoniak. Wir gewannen sie in einer Ausbeute von 91% nach der von Robinson und Junzo Shinoda[4]) empfohlenen Methode folgendermaßen:

45 g m-Methoxybenzaldehyd wurden mit 50 g Malonsäure, 5 ccm Piperidin und 55 ccm Pyridin 2 Stunden lang auf dem Wasserbade und dann noch 20—30 Minuten im Sandbade zum Sieden erhitzt. Die noch warme Flüssigkeit wurde in verdünnte Salzsäure gegossen. Die abgeschiedene gelbliche, bröcklige Masse wurde abgesaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute an bei 117—118° schmelzender m-Methoxyzimtsäure betrug 91%.

m-Methoxyhydrozimtsäure (XXI)

Diese Säure wurde von Tiemann und Ludwig[2]) durch Reduktion von m-Methoxyzimtsäure mit Natriumamalgam erhalten. Wir stellten sie her durch Behandeln einer sodaalkalischen Lösung von m-Methoxyzimtsäure mit durch Nickel erregtem Wasserstoff. Die rohe m-Methoxyzimtsäure schied sich aus der alkalischen Lösung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als farblose krümelige Masse, bisweilen auch als zu schönen farblosen Krystallen erstarrendes Öl, ab. Sie wurde abgesaugt, aus heißem Wasser umkrystallisiert und so in farblosen, gemäß den Angaben von Tiemann und Lud-

[1]) In gleicher Weise stellten den Aldehyd schon her: F. A. M. Noelting [Chem. Zentralbl. **1910**, I, 1883], Th. Posner [dies. Journ. [2] 82, 425—440 (1910)] und Th. Curtius [dies. Journ. [2] **85**, 423 (1912)], während Tiemann u. Ludwig [Ber. **15**, 2048 (1882)] Methyljodid zur Methylierung benutzten.

[2]) Vgl. hierzu auch Tiemann u. Ludwig, Ber. **15**, 2051 (1882), und H. Bauer u. P. Vogel, dies. Journ. [2] **88**, 340 (1913).

[3]) Dies. Journ. [2] **82**, 430 (1910).

[4]) Chem. Zentralbl. **1926**, I, 389; vgl. auch Haworth, Perkin u. Pink, Chem. Zentralbl. **1925**, II, 2276.

wig[1]) bei 51° schmelzenden Krystallen erhalten.[2]) Der rohen Mutterlauge konnte noch etwas m-Methoxyhydrozimtsäure mit Äther entzogen werden.

m-Methoxyhydrozimtsäurechlorid (XXII)

Das Chlorid wurde schon von Ch. K. Ingold und H. A. Piggot[3]) dargestellt und beschrieben. Wie verfuhren — nähere Literaturangaben hatten wir nicht zur Hand — folgendermaßen:

Eine Mischung von 15 g m-Methoxyhydrozimtsäure und etwa 75 ccm Thionylchlorid ließen wir in einem mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen Kolben bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung (es genügte meist eine Nacht) stehen. Nach dem Abtreiben des überschüssigen Thionylchlorids auf dem Wasserbade rektifizierten wir das zurückgebliebene m-Methoxyhydrozimtsäurechlorid bei 17 mm. Es ging bei 155—160° als hellgelbes, sich bald bräunlich färbendes Öl über, das an feuchter Luft unter Abspaltung von Chlorwasserstoff bald in m-Methoxyhydrozimtsäure überging. Die Ausbeute betrug 81 %.

3,860 mg gaben 8,520 mg CO_2 und 1,872 mg H_2O.
0,139 g „ 0,1011 g AgCl.
0,1267 g „ 0,0915 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2Cl$:		Gefunden:	
C	60,6	60,2	— %
H	5,6	5,4	— „
Cl	17,9	17,9	17,9 „

5-Methoxy-indanon-1 (XXIII)

Diese schon von Ch. K. Ingold und H. A. Piggot[3]) beschriebene Verbindung stellten auch wir nach der Methode von J. Thiele und A. Wanscheid[4]) her.

In einem mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen Rundkolben wurden 15 g fein gepulvertes Aluminumchlorid mit

[1]) Tiemann u. Ludwig, Ber. **15**, 2051 (1882) und H. Bauer u. P. Vogel, dies. Journ. [2] **88**, 340 (1913).

[2]) Ch. K. Ingold u. H. A. Piggot geben den Schmelzpunkt der m-Methoxyhydrozimtsäure zu 45° an; Chem. Zentralbl. **1923**, III, 765.

[3]) Chem. Zentralbl. **1923**, III, 765.

[4]) Ann. Chem. **376**, 269—279 (1910); vgl. auch Kipping, Soc. **65**, 485 (1894); Chem. Zentralbl. **1894**, II, 92 und K. Brand u. L. Berlin, Ber. **57**, 846, Anm. 6 (1924).

Petroläther (Sdp. 60—70°) überschichtet und tropfenweise mit einer Lösung von 10 g m-Methoxyhydrozimtsäurechlorid in 50 ccm Petroläther vom gleichen Siedepunkt versetzt. Schon in der Kälte setzte Chlorwasserstoffentwicklung ein, die durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade in Gang gehalten und schließlich durch 2—3 stündiges Erhitzen auf dem lebhaft siedenden Wasserbade beendet wurde. Nach Abgießen des Petroläthers wurde der tiefbraune Kolbeninhalt unter guter Außenkühlung mit Eiswasser zersetzt und das 5-Methoxyindanon-1 mit Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und mit Äther ausgezogen. Der Ätherauszug hinterließ beim Abdestillieren das Methoxyindanon als farbloses, bald zu einer farblosen filzigen Krystallmasse erstarrendes Öl. Schmp. 108°.

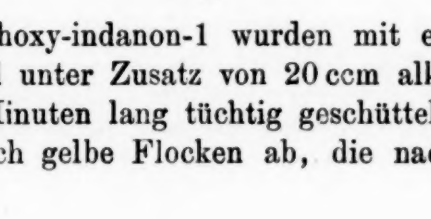
Zur Erhöhung der Ausbeute an Methoxyindanon wurde der im Destillationskolben verbliebene Rückstand (Harz und Schmiere) mit Wasser unter Zusatz von Kochsalz eine Zeitlang am Rückflußkühler gekocht und die Flüssigkeit durch einen Heißwassertrichter filtriert. Beim Stehen über Nacht schied das Filtrat Methoxyindanon in schönen farblosen Krystallnädelchen ab, welche nach nochmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 108° schmolzen. Gesamtausbeute 35%.

4,240 mg gaben 11,530 mg CO_2 und 2,380 mg H_2O.
4,785 mg „ 12,980 mg CO_2 „ 2,700 mg H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2$:		Gefunden:	
C	74,1	74,2	74,0 %
H	6,2	6,3	6,3 „

5-Methoxy-indanon-1 zeigt safranartigen Geruch, ist in Wasser mäßig, in Alkohol, Äther und den üblichen organischen Lösungsmitteln reichlich löslich.

2-Phenylmethylen-5-methoxy-indanon-1,



0,5 g 5-Methoxy-indanon-1 wurden mit einem Überschuß von Benzaldehyd unter Zusatz von 20 ccm alkoholischer Kalilauge etwa 15 Minuten lang tüchtig geschüttelt. Nach einiger Zeit schieden sich gelbe Flocken ab, die nach mehrmaligem

Umkrystallisieren aus Alkohol farblose, fluorescierende Nädelchen vom Schmp. 176° lieferten.

1,290 mg gaben 3,845 mg CO_2 und 0,655 mg H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	81,6	81,3 %
H	5,6	5,7 „

Einwirkung von p-Anisylmagnesiumbromid auf 5-Methoxyindanon-1

Eine aus 1,44 g Magnesium, 3,75 g p-Bromanisol und 15 ccm Äther erhaltene Lösung von p-Anisylmagnesiumbromid wurde durch den Rückflußkühler tropfenweise mit einer ätherischen Lösung von 1,5 g Methoxyindanon versetzt. Der ausgefallene gelbe, flockige Niederschlag verschwand bei zweistündigem Kochen wieder. Nachdem die Reaktionsmasse über Nacht gestanden hatte, wurde sie unter Kühlung mit Eis und Salmiaklösung zerlegt und mit Wasserdampf vom Äther, unverändertem Bromanisol und anderen etwa vorhandenen Verbindungen befreit. Der im Kolben verbliebene Rückstand wurde ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Sorboid II geschüttelt, filtriert und mit Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abtreiben des Äthers hinterbliebene braune, fluorescierende Öl ging im Hochvakuum bei 230—270° [1]) als gelbes, stark viscoses Öl über. Versuche, dieses Öl mit p,p'-Dimethoxybenzophenon [2]) unter dem Einfluß von Natriumäthylat zum 1-p-Anisyl-3-p,p'-dianisylmethylen-5-methoxyinden zu kondensieren, führten bisher nicht zum Erfolg.

Darstellung von 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetylbutadien-1,3 (XXVII)

Das für die Synthese von Tetraphenetylbutadien nötige p-Bromphenetol wurde nach den Angaben von F. Reverdin

[1]) Das große Siedepunktintervall ist wohl durch Druckschwankungen bedingt.

[2]) Hergestellt nach Schmackenberg u. Scholl, Ber. **36**, 654 (1903). Das für die Synthese nötige Anissäurechlorid erhielten wir durch Erwärmen von 15 g Anissäure mit 60 ccm Thionylchlorid auf dem Wasserbade, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufhörte (8—10 Stunden). Nachdem im Vakuum das überschüssige Thionylchlorid abgetrieben worden war, ging unter 15 mm bei 137° das Anissäurechlorid über. Es erstarrte beim Abkühlen in farblosen bei 22° schmelzenden Nädelchen. Ausbeute 86%. Nach den uns bekannten Literaturangaben wurde das Anissäurechlorid bisher nur mit Hilfe von Phosphorpentachlorid dargestellt.

und Düring[1]) aus p-Phenetidin über die Diazoniumverbindung hergestellt. Der Bernsteinsäurediäthylester wurde nach der Vorschrift im „Handbuch der präparativen Chemie", S. 116 von Vanino bereitet.

Eine aus 2,4 g Magnesium, 20,1 g p-Bromphenetol und 75 ccm Äther bereitete, mit Eiskochsalz abgekühlte p-Phenetylmagnesiumbromidlösung wurde tropfenweise mit einer Lösung von 4,35 g Bernsteinsäurediäthylester in 50 ccm Äther versetzt. Unter heftiger Reaktion schied sich ein gelbweißer Niederschlag aus. Nachdem die Mischung über Nacht in der Kältemischung gestanden hatte, wurde sie unter guter Kühlung mit Eis und Salmiaklösung zersetzt und dann mit Wasserdampf behandelt, wobei unverändertes p-Bromphenetol und Bernsteinsäurediäthylester überging. Die im Kolben verbliebene schmierige Masse wurde in heißem Alkohol aufgenommen und dann abgekühlt, wobei sich schwach gelb gefärbte schmierige Kryställchen abschieden. Sie wurden in Eisessig gelöst und diese Lösung längere Zeit gekocht. Schon bald schieden sich farblose bei 262° schmelzende Kryställchen einer Verbindung von noch unbekannter Konstitution ab, die abgesaugt wurden. Bei weiterem Erhitzen trübte sich die Lösung, namentlich bei gleichzeitigem langsamen Eintropfen von konzentrierter Salzsäure, unter Abscheidung schwach grünlich gefärbter Flocken. Diese wurden abgesaugt und unter Zusatz von Sorboid II wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert. Schließlich wurden schwach grünlichgelbe, fluorescierende Nädelchen vom Schmp. 201—202° erhalten, deren Zusammensetzung der des 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-butadiens-1,3 (XXVII) entspricht.

3,782 mg gaben 11,23 mg CO_2 und 2,55 mg H_2O.
3,720 mg „ 11,03 mg CO_2 „ 2,38 mg H_2O.

Berechnet für $C_{36}H_{38}O_4$:		Gefunden:	
C	80,9	81,0	80,9 %
H	7,2	7,5	7,2 „

Gießen, Chemisches Laborator. der Hessischen Landes-(Ludwigs)-Universität.

[1]) Ber. 32, 160 (1899).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

Über Brenzcatechyl-phosphoroxychlorid und o-Phenylen-phosphat

Von

Ludwig Anschütz und **Walter Broeker**

(Eingegangen am 1. März 1927)

Wie wir kürzlich berichtet haben[1]), erhielten wir aus Brenzcatechin und Phosphorpentachlorid die Verbindung $C_6H_4[1,2]O_2PCl_3$, für die wir den Namen Brenzcatechyl-phosphortrichlorid vorschlugen. Es war anzunehmen, daß diese Substanz in das von W. Knauer[2]) beschriebene Brenzcatechyl-phosphoroxychlorid[3]), $C_6H_4[1,2]O_2POCl$, übergehen würde, wenn man wasserfreie Oxalsäure bei erhöhter Temperatur auf sie einwirken ließ. Bei dem Versuch, diese Umwandlung zu verwirklichen, gelangten wir insofern zu einem unerwarteten Ergebnis[4]), als das erhaltene Reaktionsprodukt bei 58—59° schmolz, während Knauer den Schmelzpunkt des Brenzcatechyl-phosphoroxychlorids zu 35° angegeben hat. Die Identität beider Verbindungen schien mithin sehr fraglich, weshalb wir es unternahmen, die Versuche des genannten Autors nachzuarbeiten.

Knauer erhielt seine neue Verbindung über das o-Phenylenphosphat[5]) durch folgende beiden Reaktionen:

A. $3\,C_6H_4[1,2](OH)_2 + 2\,Cl_3PO = (C_6H_4[1,2]:)_3(PO_4)_2 + 6\,HCl$;

B. $(C_6H_4[1,2]:)_3(PO_4)_2 + Cl_3PO = 3\,C_6H_4[1,2]O_2POCl$.

[1]) Ber. **59**, 2849 (1926). [2]) Ber. **27**, 2571 (1894).

[3]) Knauer hat diese Verbindung als „sekundäres Brenzcatechin-o-oxychlorphosphin" bezeichnet.

[4]) Dieser im Rahmen einer größeren Arbeit ausgeführte Versuch soll an anderer Stelle näher beschrieben werden.

[5]) Er nannte diese Verbindung „tertiäres Brenzcatechin-o-phosphinoxyd".

Nach seinen Angaben läßt sich nämlich die gewünschte Substanz, $C_6H_4[1,2]O_2POCl$, nicht unmittelbar aus Brenzcatechin und Phosphoroxychlorid erhalten. Dies war insofern überraschend, als durch Einwirkung von Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid auf Brenzcatechin die entsprechenden Esterchloride, $C_6H_4[1,2]O_2PCl$ [1]) und $C_6H_4[1,2]O_2PCl_3$ [2]), dargestellt werden können.

In Übereinstimmung mit Knauer fanden wir, daß Brenzcatechin auch mit überschüssigem siedenden Phosphoroxychlorid in der Tat ausschließlich o-Phenylen-phosphat liefert und daß nur aus letzterer Verbindung, also auf einem Umwege, das Brenzcatechyl-phosphoroxychlorid von dieser Seite her zu gewinnen ist.[3])

In mancher anderen Hinsicht deckten sich jedoch unsere Beobachtungen nicht mit denjenigen von Knauer; wir stellen die Punkte, in denen sich Abweichungen ergaben, kurz zusammen:

1. Das von Knauer als „harzige dicke Flüssigkeit" beschriebene o-Phenylen-phosphat erhielten wir als farblose krystallisierte Substanz, die bei etwa 230° schmolz und unter 12 mm Druck bei etwa 300° unzersetzt destillierte.
2. Die Umsetzung von o-Phenylen-phosphat mit überschüssigem Phosphoroxychlorid zu Brenzcatechyl-phosphoroxychlorid durch mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluß nach der Vorschrift von Knauer hat uns nicht gelingen wollen[4]); 10 stündiges Erhitzen im Bombenrohr auf 150° bis 160° führte dagegen glatt zum Ziel.
3. Das so erhaltene Brenzcatechyl-phosphoroxychlorid schmolz entgegen Knauers Angabe (35°) bei 59—60°.

---

[1]) W. Knauer, Ber. 27, 2569 (1894).

[2]) Vgl. Anm. 1 S. 379.

[3]) Vorausgesetzt, daß man nicht unter energischeren Versuchsbedingungen arbeitet, als dies Knauer getan hat.

[4]) Diese Beobachtung hat uns insofern wenig überrascht, als nach Knauers Angaben nicht recht einzusehen ist, warum das bei Reaktion A entstehende o-Phenylen-phosphat mit dem in großem Überschuß vorhandenen, siedenden Phosphoroxychlorid nicht sofort im Sinne von Gleichung B weiterreagiert, sondern erst, wenn die beiden Verbindungen in einem neuen Versuch unter den gleichen Bedingungen vereinigt werden.

Der Schmelzpunkt der letztgenannten Substanz ließ kaum einen Zweifel an ihrer Identität mit der aus Brenzcatechylphosphortrichlorid und wasserfreier Oxalsäure erhaltenen Verbindung; der Mischschmelzpunkt beider Präparate (58—59°) brachte hierüber dann völlige Gewißheit.

Zur Durchführung der soeben besprochenen Versuche möchten wir noch das Folgende bemerken:

Bei der Destillation von Gemischen, deren Komponenten teilweise oder sämtlich erstarren, scheint die Anwendung der von Richard Anschütz[1]) eingeführten und in den Laboratorien jetzt allgemein gebräuchlichen „Sichelkolben" das Gegebene; die Trennung verschiedener Fraktionen bereitet sodann jedoch gewisse Schwierigkeiten. Wie wir feststellten, bewähren sich in solchen Fällen Destillationskolben mit auswechselbaren eingeschliffenen Abflußröhren und Sichelvorlagen.[2]) Selbst bei Hochvakuumdestillationen kann man solche Kolben verwenden, ohne den Schliff besonders zu dichten, da die sich in ihm kondensierenden Dämpfe des Destillationsgutes diesen Dienst bereits weitgehend verrichten; allerdings machten wir diese Feststellung bei Anwendung des überaus wirksamen Verfahrens zur Erzeugung hoher Vakua, welches der eine von uns[3]) kürzlich beschrieben hat.

Auf eine weitere Schwierigkeit stießen wir insofern, als es uns nicht möglich war, das durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigte o-Phenylen-phosphat durch Umkrystallisieren auf einen scharfen Schmelzpunkt[4]) zu bringen. Die Verbindung wurde offenbar trotz größter Vorsicht beim Umlösen und Abnutschen durch Spuren von Luftfeuchtigkeit verändert. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Schmelztemperatur dieser und späterhin auch mancher anderen wasserempfindlichen Substanz gleich nach der Destillation am frisch erstarrten Kondensat zu bestimmen. Man fängt dieses hierzu

---

[1]) Vgl. die bei Hermann Behrendt erschienene Broschüre „Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium" 1. Aufl., S. 12 und Figur 6, Bonn 1887.

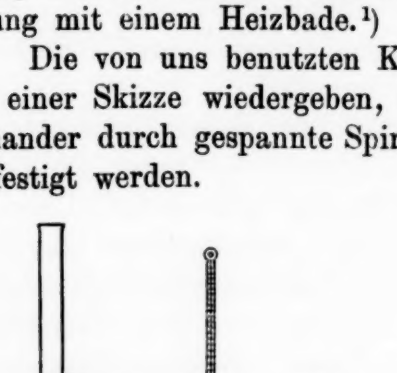
[2]) Auswechselbarer Sichelvorlagen hat sich bereits W. O. Emery bedient; vgl. Ber. **24**, 597 (1891).

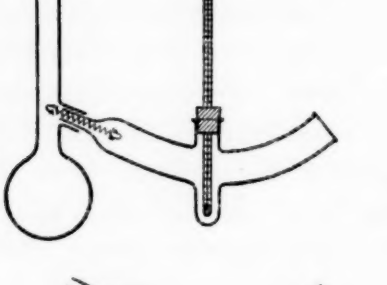
[3]) Ludwig Anschütz, Ber. **59**, 1791 (1926).

[4]) Die Substanz schmolz unter Zersetzung zwischen 180 und 220°.

in einer eingeschliffenen sichelförmigen Vorlage auf, die an ihrem tiefsten Punkt zu einem kleinen Trog erweitert ist. Schon vor der Destillation senkt man ein Thermometer in den Trog und erwärmt letzteren während der Schmelzpunktsbestimmung mit einem Heizbade.[1])

Die von uns benutzten Kolben und Ansatzstücke, die wir in einer Skizze wiedergeben, verbindet man zweckmäßig miteinander durch gespannte Spiralfedern, welche an Glashäkchen befestigt werden.





Destillationskolben mit auswechselbaren eingeschliffenen Vorlagen verschiedener Form

Beschreibung der Versuche

o-Phenylen-phosphat,

$(C_6H_4[1,2]:)_3(PO_4)_2$

Erhitzt man Brenzcatechin mit überschüssigem Phosphoroxychlorid nach der von Knauer (a. a. O.) gegebenen Vorschrift, so beginnt die Umsetzung zwischen den beiden Reaktionskomponenten etwa bei Siedehitze. Das Brenzcatechin löst sich

[1]) Bei Feststellung hoch liegender Schmelzpunkte verwendet man als Luftbad mit Vorteil ein entsprechend geformtes Quarzgefäß; für die Anregung hierzu sagen wir Herrn stud. chem. Z. M. Delijski unseren besten Dank.

hierbei allmählich im Phosphoroxychlorid, wobei Chlorwasserstoff abgespalten wird. Zugleich nimmt die Flüssigkeit einen rötlichen Farbton an, der im Laufe der Reaktion allmählich abblaßt und in Gelbbraun übergeht. Nach etwa 3—4 Stunden setzt die Abscheidung von Kryställchen ein, welche aus o-Phenylen-phosphat bestehen.[1]) Ihre Menge nimmt bei Fortsetzung des Erhitzens zu, bis nach etwa 2—3 weiteren Stunden die Entwicklung von Salzsäuregas aufgehört hat. Nach der Vorschrift Knauers hat man das Reaktionsgemisch insgesamt 18 Stunden zu kochen. Wie wir festgestellt haben, ist eine so große Ausdehnung der Versuchsdauer nicht zu empfehlen, da das abgeschiedene o-Phenylen-phosphat dabei zusammenbackt und sich an den Wandungen des verwendeten Kolbens festsetzt. Besser stellt man das Erhitzen ein, wenn kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches krystallisieren weitere reichliche Mengen von o-Phenylen-phosphat aus. Noch zweckmäßiger ist es nach unseren Erfahrungen, die Vorschrift Knauers dahin abzuändern, daß man statt der nahezu 11 fachen nur die etwa $1^1/_3$ fache Menge des berechneten Phosphoroxychlorids verwendet und Xylol als Lösungsmittel zugibt. Wir verfuhren hierbei wie folgt:

33 g Brenzcatechin wurden in 75 ccm trockenem Xylol suspendiert und mit 40 g Phosphoroxychlorid versetzt. Sodann erhitzten wir unter Rückfluß und Ausschluß der Luftfeuchtigkeit so lange zum Sieden, bis sich die berechnete Menge Chlorwasserstoff abgespalten hatte[2]), was etwa 5 Stunden in Anspruch nahm. Bereits nach dreistündigem Erhitzen begann die Abscheidung von Krystallen, deren Menge immer mehr zunahm, bis das Reaktionsgemisch nach Abschluß des Versuchs erkaltet war. Hierauf wurden die Krystalle abgenutscht und mit Benzol und Äther nachgewaschen.

Das o-Phenylen-phosphat ist schwer löslich in den meisten Solventien, aus Xylol läßt es sich jedoch umkrystallisieren. Man erhält es dann in Form derber Kryställchen, die vergrößert teils als 6- und 4 seitige Tafeln erscheinen. Über

[1]) Diese Krystallabscheidung hat Knauer anscheinend nicht beobachtet; sie stellte sich jedoch bei sehr zahlreichen Wiederholungen des Versuchs mit größter Regelmäßigkeit ein.

[2]) Berechnet: 21,9 g HCl. Gefunden: 21,8 g HCl.

Schmelzpunkt und Siedepunkt der Verbindung ist bereits oben berichtet; ebenso wurde schon darauf hingewiesen, daß die Substanz sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit ist. Dementsprechend läßt sie sich auch, wie wir festgestellt haben, durch alkoholisches Alkali leicht zu Phosphorsäure und Brenzcatechin bzw. zu deren Salzen verseifen.

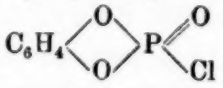
0,3418 g gaben 0,6508 g CO_2 und 0,1043 g H_2O.
0,1140 g „ 0,0598 g $Mg_2P_2O_7$.

Mol.-Gew.-Bestimmung (kryoskopisch in Benzol):
$K = 5100$, $P = 15{,}65$ g, $p = 0{,}0640$ g, $\Delta = 0{,}049°$.

Mol.-Gew.-Bestimmung (kryoskopisch in reinem Dioxan-1,4[1]):
$K = 4950$, $P = 17{,}82$ g, $p = 0{,}1032$ g, $\Delta = 0{,}065°$.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_8P_2$:		Gefunden:
C	51,7	51,9 %
H	2,9	3,4 „
P	14,8	14,6 „
Mol.-Gew.	418	426, 441

Brenzcatechyl-phosphoroxychlorid,



10 g o-Phenylen-phosphat erhitzt man mit der vierfach äquimolekularen Menge Phosphoroxychlorid (15 g) im Druckrohr 10 Stunden auf 150—160°. Nach der Umsetzung ist der Inhalt des Rohres zu einem weißen, krystallinischen Brei erstarrt, den man mit Äther durchmischt. Hierbei bleibt unverändertes Ausgangsmaterial zurück, während das Reaktionsprodukt in Lösung geht. Aus dieser verjagt man den Äther sowie überschüssiges Phosphoroxychlorid und unterwirft den hierbei hinterbliebenen Rückstand der Vakuumdestillation. Das Brenzcatechyl-phosphoroxychlorid geht unter 9 mm Druck bei 120° (Badtemp. 150°) als farbloses Öl über, das beim Erkalten zu nadelförmigen Kryställchen erstarrt.

Die Verbindung ist schwer löslich in Petroläther, löslich in Benzol, leicht löslich in Äther. Sie schmilzt, wie erwähnt, bei 59—60°. Wasser bewirkt heftige Zersetzung der Substanz.

0,1249 g gaben 0,0723 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für $C_6H_4O_3ClP$:		Gefunden:
P	16,3	16,1 %

[1]) Näheres über Dioxan bei L. Anschütz u. W. Broeker, Ber. 59, 2844 (1926).